



Influence de la dispersion des charges et de la conformation des chaines sur les propriétés mécaniques de systèmes nanocomposites SBR/Silice

Adrien Bouty

► To cite this version:

Adrien Bouty. Influence de la dispersion des charges et de la conformation des chaines sur les propriétés mécaniques de systèmes nanocomposites SBR/Silice. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112299 . tel-00925836

HAL Id: tel-00925836

<https://theses.hal.science/tel-00925836>

Submitted on 8 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD
(Spécialité : Chimie)**

Présentée par Adrien BOUTY

Pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Paris-Sud

**Influence de la dispersion des charges et de la conformation des
chaines sur les propriétés mécaniques de systèmes nanocomposites
SBR/Silice**

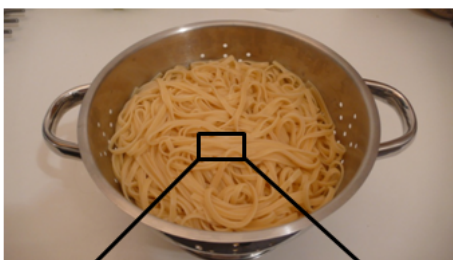
Soutenue le 3 décembre 2013

devant le jury composé de :

Robert BOTET	Directeur de Recherche CNRS, LPS Orsay	Président de jury
Michel CLOITRE	Directeur de Recherche CNRS, MMC-ESPCI Paris	Rapporteur
Joao CABRAL	Senior lecturer, Dept. Chem. Eng., Imperial College Londres	Rapporteur
Manfred KLÜPPEL	Directeur de Recherche, DIK Hannovre	Examineur
Jacques JESTIN	Chargé de Recherche CNRS, LLB Saclay	Examineur
Marc COUTY	Ingénieur de Recherche, Michelin Clermont-Ferrand	Examineur
François BOUÉ	Directeur de Recherche CNRS, LLB Saclay	Directeur de thèse

Bon alors, je t'explique !

Tu vois, ça,
c'est mon polymère...



... et ça,
c'est ma silice !



Remerciements

Cette thèse s’est déroulée dans le cadre d’une convention CIFRE entre le Laboratoire Léon Brillouin (CEA de Saclay) et la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin (Clermont-Ferrand).

Ça va faire beaucoup de monde, je vais essayer de n’oublier personne. Je tiens tout d’abord à remercier Christiane Alba-Simionesco, directrice, Jean-Paul Visticot, directeur adjoint, et Alain Menelle, pour m’avoir accueilli au sein du Laboratoire Léon Brillouin. Aurore Verdier, pour m’avoir aidé à vaincre la paperasse administrative. Olivier Sineau et Christine Doira pour leur efficacité, . . . et les grosses commandes de bibliographie !

Je tiens à remercier Michel Cloitre et Joao Cabral d’avoir accepté d’être les rapporteurs de ce travail et de l’intérêt qu’ils y ont porté.

Je remercie chaleureusement mes encadrants. François Boué et Marc Couty, mes deux directeurs de thèse, qui m’ont laissé une grande liberté tout en orientant subtilement mes travaux et analyses. Jacques Jestin pour avoir encadré mon travail au jour le jour avec une grande disponibilité, m’avoir formé à la diffusion de neutrons et aider à dompter les très grands instruments. In loving memory of PAXE ! RDV pour l’inauguration de PA20 !

Merci à toutes les personnes extérieures au LLB qui ont contribué à ce travail.

En premier lieu, les locaux contacts des grands instruments pour l’exploitation efficace du temps de faisceau : Jérémie Gummel (ID-02 ; ESRF), Florian Meneau (SWING ; SOLEIL) et Ralf Schweins (D11 ; ILL).

Les acteurs Michelin pour la formation et l’accès aux appareils : Laurent Petitjean, Nathalie Paupy-Peyronnet pour le Haake et la presse de cuisson, Sarah Joandel pour l’Ares, Christophe Degrandcourt pour les clichés de MET, Rachid Matmour pour les produits deutériés.

Merci aux permanents du LLB, pour tout leur soutien et les moments passés en pause-café : Annie B, Sophie C, Giulia F, Lay-Teng L, Nancy L, Camille L, Nathalie M, Fabrice C, Didier L, Jean-Marc Z, Stéphane L, Patrick J, François M, José T, Laurence N, Patrick B, Serge A. A Karel KJ, Arnaud H, et Olivier T pour le support logistique des manip (je vous laisse la facture d’azote, hein ?). Et chez Michelin, François L, Nicolas M, Benoit S, Fabien G, Séverin D, et particulièrement Abdeslam E-H, un vieil aîné du LLB.

Enfin salut et merci aux jeunes !

Et d'abord, à mes co-promus de l'année 2013. A Guilhem, mon camarade de caoutchouterie, merci pour la motivation lors de ces intensives campagnes de synthèse et de mesure. Quand tu veux pour la prochaine nuit blanche dans la casemate ! A Zineb, merci pour ton éternel sourire en toute circonstance ! Un bisou à la petite Jasmine ! A Weiqing ! Post-doc ou pas post-doc, alors ? Aux aînés et prédécesseurs : Caroline T, Ahmed R, Alexandros K, Kuldeep P, Christophe T (bon vent à toi et Emilie), Anne-Sophie R, Cynthia S-M, Debsindu B, Shengyi Z, Shi L, Claudia P.

Aux prochains docteurs : merci ou BIIIP ! , vous verrez la rédaction, c'est le meilleur moment !! En attendant, tenez bien le labo. OK Nicolas ? ("Tu vois, çà, . . . c'est ma silice !"). Assume bien ton rôle d'ainé ! Philipp, Filippo et Simone. Les bio et leurs drôles de cuisine : Aurélie C et Claire M, Emilie F, Adeline, Maeva, Abdulaï.

Des proches : mes parents et mes sœurs, mon équipe de rugby et mes collègues de rock. Un bienfaiteur qui se reconnaîtra : Bérengère A. grâce à qui ces quelques 250 pages existent. Dompter Latex, finalement on y arrive. Et attention pour le prochain repas moléculaire, ne pas se planter dans le rapport $\frac{Mets}{Vin}$!!

Table des matières

Introduction	7
1 Bibliographie	13
1.1 Les nanocomposites	13
1.1.1 Le polymère	14
1.1.2 Les charges	18
1.2 L'élaboration des nanocomposites	19
1.2.1 Différentes voies de synthèse	19
1.2.2 Morphologie d'un nanocomposite	21
1.3 Le renforcement mécanique dans les nanocomposites	27
1.3.1 Viscoélasticité non linéaire	28
1.3.2 Viscoélasticité linéaire	29
1.3.3 Modèles mathématiques de renforcement	31
1.4 Dispersion des charges	38
1.4.1 Techniques de caractérisation	38
1.4.2 Réorganisation sous traction	39
1.5 Conformation des chaines	40
1.5.1 A l'état isotrope	40
1.5.2 Réorganisation sous traction	43
2 Dispersion des charges	45
2.1 Introduction	46
2.2 Présentation des systèmes	46
2.2.1 Les composantes du système	47
2.2.2 Systèmes modèles	53
2.2.3 Systèmes industriels	56
2.3 Dispersion dans les systèmes modèles	62
2.3.1 Définition des systèmes	62
2.3.2 Caractérisation par DXPA	63
2.3.3 Caractérisation par MET	75
2.3.4 Conclusion sur les systèmes modèles	77
2.4 Dispersion dans les systèmes industriels	80
2.4.1 Définition des systèmes	80

2.4.2	Caractérisation par DXPA	82
2.4.3	Caractérisation par MET	92
2.4.4	Modélisation des spectres DXPA	96
2.4.5	Conclusion sur les systèmes industriels	109
2.5	Résumé	111
3	Conformation des chaines	113
3.1	Introduction	113
3.2	Conformation d'un polymère linéaire	114
3.2.1	La chaîne gaussienne	114
3.2.2	Mélange binaire de chaines	115
3.3	La méthode du contraste moyen nul	116
3.3.1	Principe	116
3.3.2	Application à nos systèmes	118
3.4	Corrélations dispersion/conformation	122
3.4.1	Dispersion	122
3.4.2	Conformation	125
3.5	Résumé	134
4	Propriétés mécaniques	135
4.1	Introduction	135
4.2	Réponse visco-élastique linéaire	136
4.2.1	Le SBR non chargé	137
4.2.2	Les nanocomposites	140
4.3	Résumé	166
5	Réorganisation sous traction	167
5.1	Introduction	167
5.2	Diffusion aux Petits Angles anisotrope	169
5.2.1	Echelle de déformation	169
5.2.2	Motifs anisotropes	169
5.2.3	Traitement	170
5.2.4	Analyse	170
5.3	Dispersion sous traction	171
5.3.1	Réticulation	171
5.3.2	Evolution sous traction	177
5.4	Conformation sous traction	186
5.4.1	Etat isotrope : analyses préliminaires	186
5.4.2	Evolution sous traction	189
6	Synthèse et discussion	195
6.1	Introduction	195
6.2	Renforcement à haute fréquence : rôle du réseau de charges	198

6.2.1	Choix d'un modèle de renforcement	198
6.2.2	Corrélations dispersion-mécanique	199
6.2.3	Résumé	202
6.3	Renforcement à basse fréquence	203
6.3.1	Rôle du réseau de charges	203
6.3.2	Autres contributions possibles au renforcement à basse fréquence . .	207
6.4	Résumé	217
7	Main Results	219
7.1	Silica dispersion	221
7.1.1	Model systems	221
7.1.2	Industrial systems	223
7.2	Chain conformation	226
7.3	Linear viscoelastic behavior of the nanocomposites and correlation with dispersion	228
7.4	Reorganization at local scale under uniaxial traction	231
	Conclusion	232
A	La Diffusion de Rayonnement aux Petits Angles	237
A.1	La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles	237
A.1.1	Le neutron et l'interaction neutron/matière	237
A.1.2	Mesure	240
A.1.3	Traitement des données	241
A.1.4	Spécificité des neutrons	242
A.2	La Diffusion de Rayons X aux Petits Angles	243
A.2.1	Les Rayons X et l'interaction RX/matière	243
A.2.2	Mesure	243
B	La Microscopie Electronique en Transmission	245
C	L'Analyse Mécanique Dynamique	247
C.1	Appareillage et préparation des échantillons	247
C.2	Mesures et superposition temps-température	248
D	Mesure de gomme liée	249
	Bibliographie	257

Introduction

On désigne par matériau composite un matériau constitué d'un mélange de plusieurs phases de natures différentes. L'intérêt d'un matériau composite est de posséder des propriétés avantageuses que n'ont pas les phases prises isolément. C'est en particulier le cas des propriétés mécaniques : souvent, à une phase majoritaire appelée "matrice" est ajoutée une phase minoritaire, appelée "renfort", ou d'une façon plus vague, "charge". C'est le cas des systèmes de notre étude. On parle de polymère nanocomposite lorsque la matrice est un polymère et que la taille caractéristique de la charge est de l'ordre du nanomètre.

Le concept et l'utilisation de matériaux composites ne sont pas nouveaux. Dans l'industrie du pneumatique en particulier, le noir de carbone est utilisé depuis 1917 comme charge renforçante pour augmenter la durée de vie du pneu. Mais ce n'est que depuis les années 1990 que ces systèmes font l'objet d'un véritable engouement, aussi bien du point de vue scientifique que du point de vue industriel. Dans le domaine industriel, l'utilisation de charges renforçantes de types divers, avec des propriétés de mieux en mieux maîtrisées (taille, forme, fonctionnalité...), ont conduit à de nombreuses innovations et dépôts de brevets, et permis le développement de nouveaux matériaux haute performance. Dans l'industrie du pneumatique, à partir de 1992, la substitution progressive du noir de carbone par de la silice nanométrique hautement dispersible comme charge renforçante a permis le développement et la commercialisation du "pneu vert". Comme son homologue chargé au noir de carbone, ce pneu nanocomposite présente une rigidité accrue synonyme d'une plus longue durée de vie ; mais il présente également une résistance au roulement amoindrie, synonyme d'une réduction de la consommation de carburant.

Dans cette dynamique d'innovation, les systèmes nanocomposites sont devenus un enjeu industriel important, mais également un domaine de recherche majeur depuis une vingtaine d'années. Préparation, caractérisation et applications des nanocomposites ont fait l'objet de nombreuses publications. Aujourd'hui, une première classification simple de cette littérature pourrait être la suivante. D'une part, l'influence sur les propriétés de la voie de préparation grâce aux différentes possibilités de mélanger les deux phases. D'autre part, l'influence des interactions charge-charge et charge-matrice, exclusivement dépendantes du système.

D'un point de vue fondamental, malgré une littérature désormais riche, les résultats sont difficilement généralisables. Dans le cas spécifique des systèmes nanocomposites élastomère/silice, les mécanismes microscopiques à l'origine du renforcement restent encore mal compris. Néanmoins, il est de plus en plus considéré que le renforcement est le résultat de deux contributions. La première est la contribution du réseau de charges (la qualité de la dispersion) : en fonction de la voie de préparation et des affinités relatives charge/polymère, les charges peuvent s'organiser en objets plus ou moins agrégés. La seconde est la contribution des interactions charge/polymère : celles-ci sont susceptibles de modifier la matrice (conformation et/ou dynamique des chaînes de polymère), à plus ou moins longue distance.

A ce jour, la plupart des publications sur les systèmes élastomère/silice proposent des études complètes du comportement mécanique sans caractérisation fine de l'organisation des charges. A l'inverse, d'autres proposent des caractérisations de l'organisation des charges, sans corrélation directe avec le comportement mécanique, et le plus souvent limité aux grandes échelles (très supérieure à la taille nanométrique de la charge). Dans ces travaux en collaboration avec Michelin, nous proposons une approche fondamentale du renforcement mécanique dans des systèmes nanocomposites à base de copolymère statistique Styrène-Butadiène (Styrene Butadiene Rubber, ou SBR) et de silice. Nous avons cherché à mettre en évidence, en les découplant, les deux contributions suivantes au renforcement mécanique : la contribution de la structure des charges de silice et celle de la conformation des chaînes de polymère. Une première étape importante consiste donc en la mise au point de systèmes modèles, dans lesquels ces deux contributions pourront être étudiées séparément. Nous avons ainsi travaillé sur deux types de systèmes : des systèmes modèles et des systèmes industriels. Constitués de la même matrice de Styrene Butadiene Rubber, ils diffèrent par le type de silice utilisée et par la voie de préparation. Pour la caractérisation structurale, nous avons eu recours à deux techniques complémentaires. La première est la Microscopie Electronique en Transmission qui donne une information sur la dispersion à grande échelle (plusieurs centaines de nanomètres). Mais nous aurons principalement recours à la technique de Diffusion de Rayonnement aux Petits Angles qui présente deux intérêts majeurs pour notre étude : elle donne une information structurale en 3 dimensions (à l'échelle du bulk), et surtout une information à l'échelle locale (échelle de la charge), inaccessible en microscopie.

Avant de développer notre travail, il est nécessaire de présenter dans un **premier chapitre** l'ensemble des connaissances nécessaires à sa compréhension : les systèmes nanocomposites et leur spécificité, les analyses structurales qui en sont faites, et les différentes approches du renforcement rencontrées dans la littérature.

Dans le **deuxième chapitre**, nous présenterons les systèmes étudiés, et l'analyse de la dispersion. Dans ces systèmes, la dispersion est contrôlée par modification des interactions charge/matrice via l'état de surface de la silice. La dispersion sera finement analysée en termes de tailles de charges et de corrélations spatiales inter-charge.

Dans le **troisième chapitre**, nous présenterons les analyses de conformation des chaînes. Après la caractérisation fine de la dispersion faite dans le chapitre précédent, nous verrons comment la conformation des chaînes est modifiée en présence des charges de silice, dans différents états de dispersion.

Dans le **quatrième chapitre**, nous nous intéressons aux propriétés mécaniques. Plus précisément, nous avons étudié la réponse visco-élastique en régime linéaire, et mis en évidence des évolutions typiques dues à l'introduction des charges.

Le **cinquième chapitre** constituera un chapitre un peu à part. Nous y présenterons les résultats de mesures de dispersion et de conformation sous traction uniaxiale, à différents taux d'élongation. Les analyses y seront essentiellement qualitatives. En l'absence d'étude de mécanique sous traction uniaxiale, ces résultats ne feront pas l'objet de corrélations avec les propriétés mécaniques.

Dans le **sixième et dernier chapitre**, nous ferons la synthèse de nos résultats. Nous tenterons d'établir des corrélations entre les grandeurs caractérisant la dispersion (morphologies de charges, corrélations spatiales), la conformation (rayon de giration), et la réponse viscoélastique (comportement à temps longs, augmentation des temps terminaux et éventuelle transition liquide-solide, augmentation du module élastique).

Chapitre 1

Bibliographie

Ce premier chapitre établit un bilan bibliographique des connaissances nécessaires à la compréhension de ce travail.

1.1 Les nanocomposites

Un polymère nanocomposite est constitué d'une matrice de polymère, dans laquelle sont incorporées des charges nanométriques afin d'en modifier une certaine propriété macroscopique : optique, diélectrique, mécanique,... Tous ces systèmes se caractérisent par une taille de charge du même ordre de grandeur que de celle de la chaîne de polymère. Cette très petite taille de charges est synonyme d'une quantité d'interface polymère-charge très élevée, et il est souvent attendu que le polymère dit "interfacial" ait des propriétés différentes du polymère dit "en bulk". L'échelle nanométrique constitue donc une zone de transition entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique. En pratique, on observe des changements de propriétés associés à la présence des nanoparticules. On les formule en termes d'"effet nano", sans que cet effet soit clairement expliqué. De façon générale, la mécanique des milieux continus ne permet pas de rendre compte de ces nouvelles propriétés, d'où l'émergence d'un domaine scientifique à part entière consacré aux matériaux nanocomposites.

La raison la plus courante pour laquelle on ajoute des nanoparticules dans un polymère est l'amélioration de ses propriétés mécaniques. Dans l'industrie du pneumatique en particulier, les élastomères, polymère constitutif du pneu, ne sont jamais utilisés seuls mais en association avec des charges. Le noir de carbone, utilisé depuis 1917, confère au pneu un module élastique considérablement accru et une meilleure résistance à la rupture, à la déchirure et à l'usure. La silice est utilisée depuis beaucoup plus récemment (1992) et se substitue progressivement au noir de carbone car elle confère de surcroît une moindre résistance au roulement, et donc d'une réduction de la consommation de carburant. La modification de l'ensemble des propriétés d'usage des élastomères est connue sous l'appellation générique de renforcement.

Dans cette première partie, nous présenterons les éléments constitutifs d'un nanocomposite en général, ceux de nos systèmes en particulier.

1.1.1 Le polymère

1.1.1.1 La structure d'un polymère

Un polymère est une structure macromoléculaire, définie sur trois échelles de longueur.

A petite échelle (l'Å), il est défini par un ou quelques motifs moléculaires simples, appelés unités statistiques, répétés de quelques dizaines jusqu'à plusieurs milliers de fois. On parle d'homopolymère lorsque le motif est unique, sinon de copolymère. Ces unités statistiques sont liées entre elles par des liaisons covalentes. Ces liaisons covalentes peuvent se distribuer sur une seule branche (polymère linéaire), ou sur plusieurs (polymère ramifié). On parle couramment de chaîne pour désigner la branche unique d'un polymère linéaire. Le degré de polymérisation (nombre de motifs par macromolécule) définit la masse molaire M du polymère et la longueur de la chaîne si elle n'est pas branchée, qui déterminent en grande partie les propriétés macroscopiques du polymère.

Le Styrene Butadiene Rubber est un copolymère statistique et linéaire de monomères Styène et Butadiène (Figure 1.1). La structure précise de notre produit sera détaillée dans la partie 2.2.1.1.



FIGURE 1.1: Le monomère Butadiène (à gauche), le monomère Styène (à droite)

A l'échelle intermédiaire (le nm), le polymère est défini par la structure d'une branche. A une échelle semi-locale tout d'abord, celle-ci possède une certaine flexibilité, d'autant plus grande que le nombre de conformations accessibles pour chaque liaison covalente est élevé, et caractérisée par une longueur de persistance L_P , de 1nm (flexible) à quelques dizaines de nm (semiflexible). La flexibilité de la chaîne est essentiellement fonction de la nature des monomères qui la constituent. A une échelle plus grande (quelques nm), on considère le chemin que suit la chaîne, dont l'ensemble statistique est appelé conformation. Celle-ci est dépendante du milieu : température, interactions avec le milieu. Dans le domaine des nanocomposites, le cas que nous avons à considérer est celui de la chaîne dans une sorte de réseau constitué par ses homologues.

Enfin à plus grande échelle encore, les branches s'organisent entre elles. Leur architecture chimique peut mener à une structure branchée, une réticulation chimique peut mener

à un réticulat. Elles peuvent également cristalliser, ou s'aligner. En l'absence de ces organisations, le cas le plus simple est que les chaînes linéaires en l'absence de solvant forment à haute température un mélange aléatoire liquide, dit "fondu". La conformation est alors proche d'un ensemble de chemins au hasard, appelée "conformation gaussienne". Dans le cas de chaînes suffisamment longues et flexibles, une chaîne isolée subit de la part de ses voisines des contraintes topologiques et physiques, nommées "enchevêtrements", illustrés sur la figure 1.2. Ces enchevêtrements sont équivalents à une localisation de la chaîne sur une certaine distance transversale D appelée longueur de tube. Ce tube est équivalent à la présence de points de réticulation temporaires, ou *sliplinks*, séparés de N_e monomères, et on lui définit une "masse entre enchevêtrements" M_e . Cette grandeur M_e est directement liée à la longueur de persistance L_P de la chaîne, via la nature des monomères, et à son encombrement latéral : c'est donc une caractéristique du polymère.

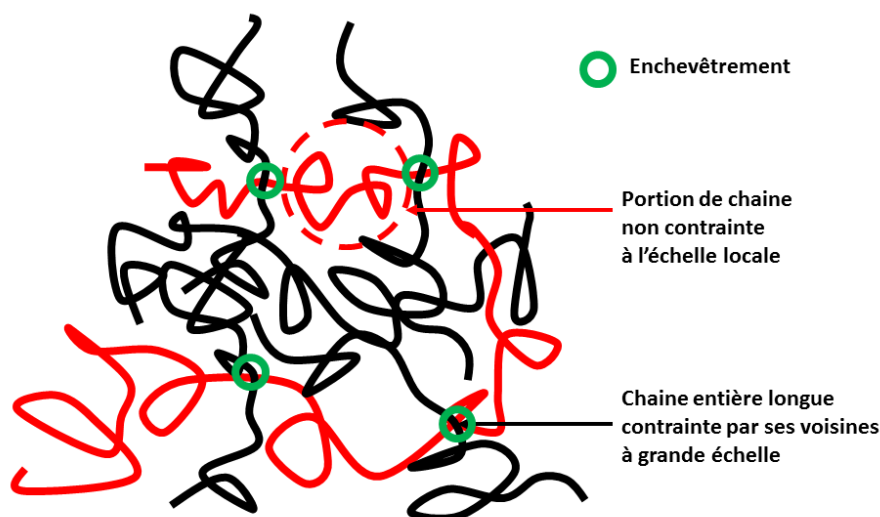


FIGURE 1.2: Notion d'enchevetrement

A grande échelle, le polymère constitue un matériau dont on peut définir des propriétés macroscopiques, en particulier des propriétés mécaniques.

1.1.1.2 La température de transition vitreuse

Nous venons de voir qu'un polymère est une structure définie sur une gamme de taille allant de l'Å à plusieurs centaines de nm. Sur ces différentes échelles, on peut chercher à mesurer une mobilité. A haute température, le polymère est dans l'état fondu. La mobilité existe à l'échelle de quelques monomères, voire de la chaîne entière. Lorsque la température descend en dessous d'une certaine valeur, et s'il n'y a pas cristallisation, le polymère passe très rapidement dans un état très ralenti, appelé "l'état vitreux".

La température à laquelle il se produit est le résultat d'une compétition entre la vitesse de réorganisation du système et la vitesse de refroidissement. Il ne s'agit donc pas d'un changement d'état à proprement parler, mais plutôt d'un changement de dynamique. Ce changement de dynamique s'appelle la "transition vitreuse". La température de changement de dynamique est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est élevée. Le ralentissement s'accroissant fortement avec la baisse de température, on obtient néanmoins des valeurs proches pour cette température de changement de dynamique, que l'on nomme donc "température de transition vitreuse", notée T_g . L'état vitreux est donc un état métastable, où les monomères sont dans les conformations de plus basse énergie qu'ils ont pu atteindre à vitesse de refroidissement imposée.

Dans cet état vitreux, le polymère est cassant. Par définition, les élastomères sont très déformables à température d'usage (proche de l'ambiante). Ils se caractérisent donc par une température de transition vitreuse très largement inférieure à l'ambiante (environ -35°C pour notre SBR).

1.1.1.3 Le comportement mécanique d'un polymère

Le comportement mécanique d'un polymère est directement lié aux échelles typiques de mouvements moléculaires mis en jeu.

La figure 1.3 présente le comportement général d'un polymère enchevêtré en fonction du temps d'observation.

Zone A : Aux temps très courts, les seuls mécanismes de relaxation en jeu sont les mouvements d'élongation (*stretching*) et de torsion (*bending*) des liaisons covalentes. Les mouvements browniens de translation n'ont pas le temps de se produire. Dans cette gamme de temps, le polymère est dans l'état vitreux et son module élastique est de l'ordre du GPa.

Zone B : A des temps plus longs, le polymère passe de l'état **vitreux** à l'état **fondu**.

Il apparaît alors des mouvements de type agitation Brownienne de monomères enchaînés, dite *dynamique de Rouse*. La limite inférieure de cette zone est le temps de Rouse τ_{Rouse} , correspondant aux mouvements d'une portion de chaîne de masse M_e comprise entre deux enchevêtrements ($\tau_{Rouse} \propto M_e^2$).

Aux échelles supérieures présentes dans un polymère enchevêtré, les enchevêtrements imposent des contraintes topologiques qui restreignent les mouvements de la chaîne. Entre la zone A et la zone B, le module chute de plusieurs décades à une valeur

constante G_N , de l'ordre du MPa ; on appelle ce régime le "plateau caoutchoutique". Ce plateau est d'autant plus élevé que M_e est petite (enchevêtrement important), d'autant plus long que le rapport M/M_e est élevé. La limite supérieure de ce régime caoutchoutique est définie par le *temps de reptation* τ_{Rept} .

Zone C : A l'échelle de ce temps de reptation τ_{Rept} , la chaîne entière se libère des enchevêtrements par un processus lent de diffusion sur sa propre longueur, appelé *reptation*. A des temps encore plus longs ($t > \tau_{Rept}$), le polymère se comporte donc comme un liquide. Il s'agit du régime d'écoulement.

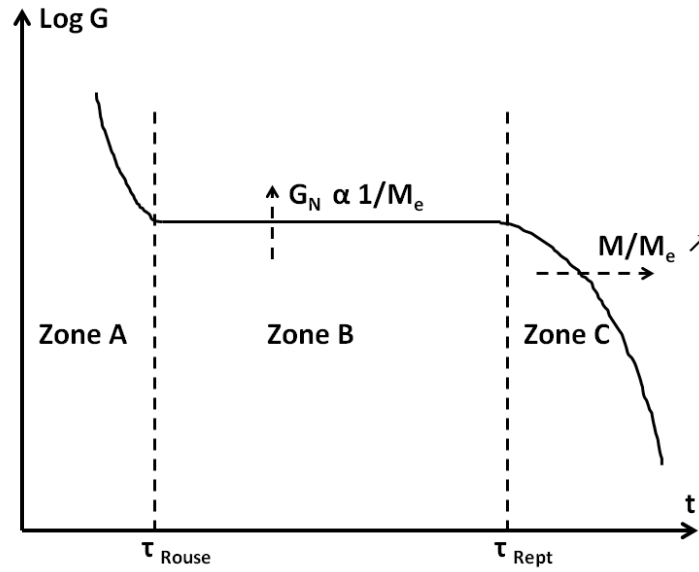


FIGURE 1.3: Evolution du module élastique G d'un fondu enchevêtré en fonction du temps

Notre étude concerne un SBR enchevêtré, et nous nous sommes focalisés sur les régimes caoutchoutique (Zone B) et d'écoulement (Zone C).

1.1.2 Les charges

Il existe de nombreux types charges utilisées pour fabriquer des nanocomposites : noir de carbone [1], silice [2], nanotubes de carbone [3, 4], argile [5], whiskers [6],... Leur choix reste très empirique car les mécanismes à l'origine du renforcement sont encore mal connus. Mais certaines propriétés ont pu être mises en évidence qui influent sur la qualité du renforcement.

1) La structure

Une charge peut présenter plusieurs niveaux d'organisation sur plusieurs échelles de taille. A petite échelle (typiquement le nm), les **charges primaires** constituent des objets souvent insécables. La taille de cette charge primaire est généralement fixée par leur protocole de synthèse. Ces charges primaires peuvent s'assembler pour former des objets plus grands appelés **agrégats**, de quelques dizaines de nm. Cette tendance à l'agrégation est d'autant plus forte que les affinités charge-charge sont importantes par rapport aux affinités charge-matrice. Enfin, ces agrégats peuvent à leur tour s'assembler pour former des objets encore plus grands, des **agglomérats**. Dans ces agglomérats, les liaisons entre agrégats sont généralement fragiles.

Cette structure complexe se rencontre dans les "silices de précipitation". Elle peut aussi se former à partir de nanoparticules de silices individuelles au moment de leur introduction dans le polymère. Nous présenterons dans le chapitre 2 les deux types de silice avec lesquelles nous avons travaillé, très différentes par la complexité de leur structure.

2) L'interaction charge-matrice

Elle est avant tout fonction de la matrice et de la chimie de surface de la charge. Pendant la synthèse du nanocomposite, elle conditionne la dispersibilité de la charge dans la matrice. L'incorporation des noirs de carbone dans les élastomères hydrocarbonés est favorisée par des interactions faibles de type Van der Waals. Celle des silices dans les silicones est favorisée par des interactions fortes de type liaisons hydrogène. Une voie courante pour moduler ces interactions consiste à modifier la chimie de surface de la charge grâce à des agents de recouvrement [7, 8], de couplage [7], ou même par greffage de longues chaînes [9]. Nous verrons dans le chapitre 2 pourquoi cette procédure est indispensable pour l'incorporation de la silice dans un élastomère, et comment la nature de cet agent influe sur la dispersion finale, via les interactions charge-matrice.

3) La surface spécifique

Exprimée en m^2/g , elle caractérise la surface développée par la charge par unité de masse. Une surface spécifique élevée signifie une quantité importante d'interface polymère-charge, susceptible d'augmenter la quantité de polymère modifié par ces interactions interfaciales. Les silices industrielles utilisées comme charges renforçantes ont des surfaces spécifiques de 125 à 250 m^2/g typiquement.

1.2 L'élaboration des nanocomposites

La qualité d'un nanocomposite (ses performances mécaniques dans notre cas) est essentiellement liée à la dispersion des charges. Celle-ci résulte de la combinaison (compétition) de paramètres thermodynamiques et de paramètres cinétiques pendant la phase de synthèse. Les paramètres thermodynamiques sont fonction des propriétés des deux phases : interactions charge-charge, charge-polymère, distances d'interaction,... Les paramètres cinétiques sont définis par les conditions de préparation : température, pression, action mécanique, vitesse d'évolution d'une viscosité,... Ainsi, pour un même système, la dispersion finale peut largement varier suivant les conditions de préparation.

Dans cette partie, nous passons en revue les différentes voies de synthèse référencées dans la littérature. Nous présentons ensuite la morphologie typique d'un nanocomposite à l'issue de sa synthèse.

1.2.1 Différentes voies de synthèse

Le renforcement est fortement dépendant de l'état de dispersion des charges, elle-même fortement dépendante des conditions de préparation. Ainsi, pour obtenir les propriétés mécaniques attendues, le choix d'une voie de synthèse adéquate est crucial. Quatre principales voies de synthèse peuvent être référencées dans la littérature.

1) Le malaxage

C'est la technique la plus couramment utilisée dans l'industrie pour les élastomères [10, 11]. Le polymère et la charge sont introduits directement dans un malaxeur, et soumis à un cisaillement qui conduit à la désagglomération de la charge et à son incorporation dans la matrice. La dispersion finale est déterminée par les conditions de malaxage : durée, température et vitesse de cisaillement, présence d'additifs. Dans cette voie de préparation, le couple de cisaillement est choisi suffisamment élevé pour incorporer efficacement la charge, mais doit être contrôlé afin d'éviter une dégradation thermique des deux phases.

2) Le mélange en solvant

Le polymère est d'abord dissous dans un bon solvant ; puis les charges sont introduites, à l'état sec ou dispersées en solution également. Le solvant est ensuite évaporé dans des conditions contrôlées de température et de pression [12, 13]. La dispersion finale est déterminée par le choix du solvant et les conditions d'évaporation [14–16]. Pour limiter l'agrégation, il faut choisir un bon solvant du polymère dans lequel les charges restent bien dispersées. D'autre part, l'évaporation du solvant gouverne l'évolution de la viscosité du milieu : une évaporation rapide induit une augmentation rapide de la viscosité, qui s'oppose à la cinétique d'agrégation.

3) La synthèse in situ

Les nanocomposites sont formés in situ, par polymérisation de la phase matrice, ou par croissance des charges dans la matrice. Dans la première voie, les charges sont

dispersées dans les monomères après avoir éventuellement subi une modification de leur chimie de surface. Puis la polymérisation de la matrice est initiée ; elle peut être effectuée en bulk ou en solution [17–19]. Dans la seconde voie, la croissance des nanoparticules est initiée directement dans la matrice de polymère. Parmi les exemples les plus classiques figurent la croissance de charges de silice par voie sol-gel, à partir de silanes introduits dans la matrice et que l’on fait précipiter par hydrolyse-condensation [20, 21], et la croissance de particules métalliques à partir d’ions métalliques [22–24].

4) Le mélange de suspensions colloïdales

La plupart des élastomères sont disponibles sous forme de latex, des suspensions aqueuses de particules micrométriques d’élastomères. Cette méthode consiste à mélanger cette suspension de latex avec la suspension de charges et de laisser évaporer l’eau pour former un film [25–27]. La dispersion finale est directement dépendante des interactions entre les particules micrométriques pendant la phase d’évaporation. Celles-ci peuvent être modulées via le pH (répulsions électrostatiques, [28]), ou l’ajout de surfactants (répulsions électrostatiques et/ou stériques, [29]).

Dans le cas d’interactions attractives entre charges, celles-ci peuvent coaguler et former des objets fractals occupant tout l’espace disponible. Le mélange subit alors une transition de type sol-gel, avec séparation en deux phases : une phase aqueuse qui est mise à évaporer, et une phase organique constituée d’un gel colloïdal (le nanocomposite) qui est également mise à sécher pour éliminer les traces d’eau [29].

Nous avons travaillé sur deux types de systèmes préparés selon les deux premières voies : malaxage et mélange de solvant. Nous y reviendrons dans le chapitre 2.

1.2.2 Morphologie d'un nanocomposite

En première approche, les nanocomposites que nous considérons peuvent être définis comme le mélange d'une phase minoritaire (les charges), dispersée dans une phase majoritaire (la matrice). Cette approche ne tient pas compte de l'"effet nano", qui comme expliqué plus haut est supposé à l'origine de modifications morphologiques de la matrice. La prise en compte de ces interactions et de leurs effets à l'échelle moléculaire est a priori très importante pour expliquer les effets à l'échelle macroscopique. Nous présentons dans cette partie les différents états des charges et de la matrice existants dans un nanocomposite.

1.2.2.1 Etat du réseau de charges : notion de percolation

La notion de percolation a été appliquée aux nanocomposites afin de décrire et d'interpréter la divergence de certaines de leurs propriétés, à partir d'un certain seuil de concentration en charges. Le modèle originel fait référence à des effets de connectivité dans un système aléatoire. Ce concept peut s'expliquer en considérant un réseau de points que l'on relie par des liaisons selon la probabilité p . Au dessus d'une certaine probabilité p_c , appelé seuil de percolation, un chemin continu permet de traverser ce réseau de points de part en part. La percolation correspond à l'apparition de ce premier chemin continu, formant ainsi le squelette du réseau.

Par analogie avec la percolation, un réseau continu de charge peut se former lorsque la fraction volumique dépasse une certaine valeur seuil ϕ_c .

Il existe deux façons de mettre en évidence ce seuil de percolation :

a) Des caractérisations structurales :

Les techniques d'imagerie et les techniques de diffusion de rayonnement aux petites angles permettent de visualiser directement l'état de percolation. Comme technique d'imagerie, la microscopie est la plus couramment utilisée. Mais elle ne donne des informations structurales qu'en 2D : l'obtention d'une information en 3D nécessite le traitement d'un grand nombre d'images. Les techniques de diffusion de rayonnement (Rayons X et Neutrons) donnent une information moyennée en 3D. Elles ne permettent pas de visualiser directement une connectivité, mais elles renseignent sur les tailles d'objets et distances inter-objet, desquelles on peut déduire une connectivité.

b) Des mesures sensibles à la percolation :

Certaines propriétés présentent des changements de comportement quand le seuil de percolation est franchi. Lors de mesures de conductivité électrique pour des systèmes élastomère/noir de carbone, une forte chute de la conductivité a été corrélée à la rupture du réseau de noir de carbone sous traction [30]. Dans le cadre de caractérisations mécaniques, la percolation se déduit d'une divergence du module élastique [31] par rapport aux modèles hydrodynamiques. Nous y reviendrons dans la partie 1.3.3.

Généralement, on confronte ces deux types de caractérisation. La percolation mécanique ne coïncide pas toujours avec la connectivité structurale. Il y a accord dans des cas

triviaux où cette dernière peut être évaluée aisément (forme et répartition simple des agrégats, forte concentration). Dans d'autres cas, la connectivité structurale est plus difficile à caractériser : les résultats de diffusion sont souvent non univoques, et la microscopie électronique reste difficile à interpréter pour des raisons d'épaisseur de coupe. Ceci peut conduire à un désaccord entre la connectivité structurale et la percolation mécanique. Les mesures de Nicolas Jouault [32] englobent ces deux cas de figure. Deux types de transitions de connectivité ont été observés dans des systèmes PS/Silice. Une "connectivité directe", où la divergence du module élastique peut-être directement corrélée à la connectivité structurale. Et une "connectivité indirecte", où la divergence du module dans le régime élastique intervient alors qu'il n'y a pas encore de connectivité structurale.

Les travaux de Chabert et coll. ont également illustré la différence entre la percolation structurale et la percolation mécanique, pour des systèmes modèles constitués d'une matrice souple (P(ABu)) et de nanoparticules rigides (PS) [33, 34]. Dans le cas d'une percolation géométrique, le transfert de contrainte se fait par le réseau de charges connectées. Dans le cas d'une percolation mécanique sans percolation structurale, ce transfert se fait par un réseau charge/polymère/charge. La divergence du module élastique est beaucoup plus prononcée dans le premier cas.

En utilisant des modèles numériques (modèle auto-cohérent), ces mêmes auteurs ont illustré le rôle des interactions inter-charges dans la percolation mécanique [35]. Dans le cas d'interactions à courte distance, le module élastique diverge lorsque le seuil de percolation géométrique est franchi. Cette divergence est moins prononcée lorsque la force de ces interactions est réduite par encapsulation des charges.

1.2.2.2 Etat de la matrice : notion d'interphase

Nous considérons maintenant la matrice, susceptible d'être modifiée localement par les interactions charge-matrice, et par la dispersion des charges. Ces états modifiés de la matrice sont de deux types.

1.2.2.2.1 Le polymère lié

Selon la nature et l'intensité des interactions charge-matrice, il se forme autour de la charge une couche de polymère plus ou moins fortement lié.

Il est admis que ce "polymère lié" est non extractible par dissolution dans un bon solvant. La méthode d'extraction dans un bon solvant est donc couramment utilisée pour le mettre en évidence et le quantifier : l'échantillon est dissous dans un bon solvant, puis la phase non dissoute est mise à sécher, et la quantité de polymère dans cette phase non dissoute est mesurée par *Analyse Thermo-Gravimétrique* (ATG). Mais cette quantification reste très difficile, car la phase non dissoute n'est pas nécessairement constituée de "polymère lié" exclusivement.

Cette quantité de polymère lié dépend de nombreux paramètres. Les plus importants concernant les caractéristiques physico-chimiques du système sont les suivants :

1. Les énergies d'interface [36] :

Des interactions charge matrice élevées vont dans le sens d'une augmentation de la quantité de polymère lié. J.Ramier [37] a ainsi montré l'effet de différents traitements de surface dans des systèmes SBR/Silice. En présence d'un agent de recouvrement de type chaîne alkyle, la quantité de polymère lié est d'autant plus faible que la quantité d'agent est importante, et que la longueur de la chaîne alkyle est grande. Le traitement de la silice par ces agents de recouvrement diminue donc ses interactions avec la matrice. Une raison simple est que l'accès à la surface, donc l'adsorption, est rendu plus difficile. En présence d'un agent de couplage, le taux de polymère lié est au contraire plus élevé [37]. Il s'explique par les interactions charge/matrice plus élevées, en particulier parce que des chaînes sont attachées à la surface via le couplage par l'agent.

2. La quantité d'interface [38] :

La quantité de polymère lié augmente avec la quantité d'interface, c'est à dire avec la fraction de silice et la surface spécifique.

Différentes études se sont intéressées à la mobilité de ce polymère à l'interface, par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Analyse Mécanique Dynamique (DMA) entre autres.

- a) Les expériences de RMN en particulier mettent en évidence la restriction de la mobilité moléculaire au voisinage des charges, car elles introduisent des contraintes topologiques supplémentaires. La force de l'interaction va influencer le degré des contraintes.

Une description associée à la perte de mobilité consiste à considérer cette couche comme une interphase rigide autour de la charge [39]. La plupart du temps, cette couche est mesurée par RMN à haute température, et de l'ordre du nanomètre.

Plus récemment, Berriot et coll. ont proposé de la considérer comme une couche d'épaisseur e_{Couche} présentant un gradient de mobilité en fonction de la distance à la surface des particules et de la température [40]. La perte de mobilité des chaînes est d'autant plus grande que la distance à l'interface diminue et que la température se rapproche de T_g (Figure 1.4).

Par analogie avec l'augmentation de la température de transition vitreuse T_g dans les films de polymère de faible épaisseur, les auteurs ont proposé une expression de l'épaisseur immobilisée e_{Couche} en fonction de l'écart à la température de transition vitreuse T_g et de la fréquence ω (expression (1.1)) :

$$e_{Couche} = \delta \left(\frac{T_g(\omega)}{(T - T_g(\omega))} \right)^\nu \quad (1.1)$$

où δ une longueur de typiquement 1nm, et $\nu=0,88$.

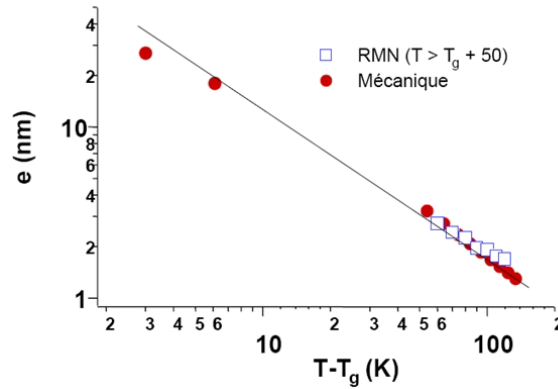


FIGURE 1.4: Evolution de l'épaisseur de la couche vitreuse en fonction de la température ([40]). L'épaisseur de la coquille vitreuse diminue lorsque l'on augmente la température.

A la suite de ce travail, des expériences de RMN à séquences ont été faites plus près de T_g [41], et ont donné pour cette couche des valeurs plus grandes (pour la silice dans le polyacrylate de méthyle avec agent de couplage et réticulation).

- b) Certains phénomènes observés dans des expériences de DMA ont été interprétées comme une mise en évidence indirecte de cette phase de polymère immobilisé. Une observation courante est la présence d'un deuxième maximum du facteur de perte $\text{Tan}(\delta)$, jusqu'à 100 ° C au-dessus de la température de transition vitreuse, suggérant l'existence d'une deuxième T_g . Dans cette logique, Tsagaropoulos et Eisenberg [42] ont interprété ce deuxième maximum comme la transition vitreuse des chaînes immobilisées au voisinage des charges. Mais plus récemment, Robertson et coll. [43] ont proposé une autre interprétation : les charges ralentissent la dynamique des chaînes, conduisant à une relaxation terminale incomplète, à l'instar d'un polymère non chargé faiblement réticulé.

1.2.2.2.2 Le polymère occlus

Cette notion a été introduite par Medalia [44]. Lorsque la charge présente une structure multi-échelle, il existe une fraction de polymère emprisonné dans cette structure. Cette nouvelle phase s'appelle le "polymère occlus". Cette phase immobilisée ne subit pas les déformations et joue donc le rôle de volume rigide renforçant au même titre que la charge. Elle existe sous forme de polymère occlus intra-agrégat dans les anfractuosités des agrégats, et sous forme de polymère occlus inter-agrégat dans les interstices des agglomérats. Son origine est donc très différente de celle du "polymère lié", comme illustré par la figure 1.5. Cette phase est difficilement quantifiable, d'autant qu'elle ne mène pas forcément à une perte de mobilité.

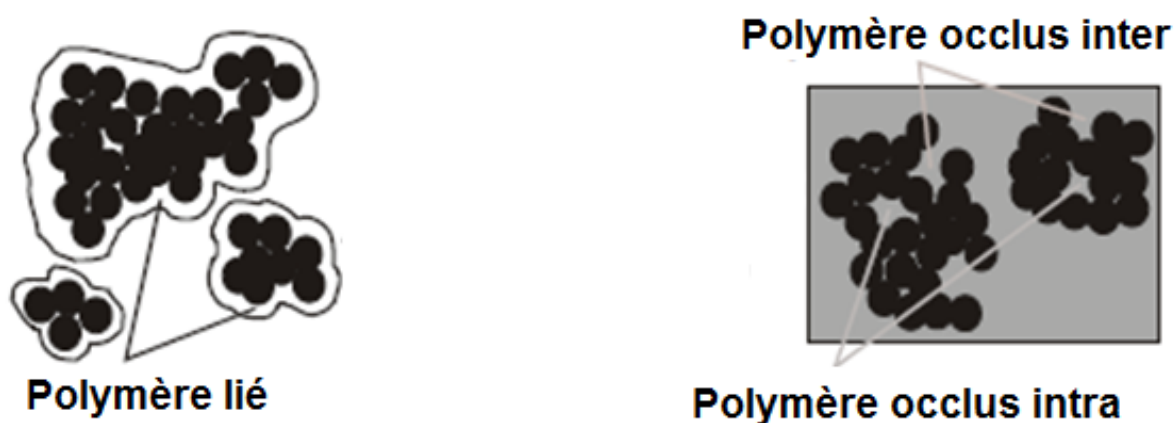


FIGURE 1.5: Notion de polymère lié (à gauche) et de polymère occlus (à droite)

Les deux notions de percolation et d'interphase présentées dans cette partie sont la base théorique de la plupart des modèles de renforcement mécanique, qui vont être présentés dans la partie suivante.

1.3 Le renforcement mécanique dans les nanocomposites

Les publications sur le renforcement des nanocomposites en général, des élastomères en particulier, sont trop nombreuses pour être toutes citées.

Une propriété mécanique couramment étudiée dans les polymères nanocomposites est la viscoélasticité. Cette propriété est définie par un module élastique G' et un module de perte G'' dépendant du temps, ou de la fréquence.

Ces modules sont généralement caractérisés par la réponse $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à une sollicitation mécanique sinusoïdale. Selon l'évolution du module avec le taux de déformation, on distingue la viscoélasticité linéaire ou non linéaire.

Dans les deux cas, l'introduction de charges nanométriques modifie considérablement la réponse viscoélastique par rapport à la matrice pure. Nous présentons dans ce qui suit les phénomènes typiques associés à l'introduction des charges.

1.3.1 Viscoélasticité non linéaire

De façon générale, un élastomère non chargé conserve, jusqu'à des taux de déformation de $\approx 100\%$, un comportement linéaire : la contrainte est proportionnelle à la déformation, la constante de proportionnalité étant le module élastique G' .

Un élastomère chargé, soumis à une déformation sinusoïdale d'amplitude croissante, présente deux différences majeures avec la matrice, illustrés sur la figure 1.6 :

- Son module élastique G' reste constant à une valeur G'_0 , pour une amplitude de déformation beaucoup plus faible : pour un cisaillement $\gamma \leq 0,1\%$. Puis il décroît quand γ augmente pour se stabiliser à une valeur G'_∞ (Figure 1.6 à gauche).
- Le module de perte G'' (ou le facteur de perte $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$) présente un maximum (Figure 1.6 à droite). Ce module de perte quantifie une fraction d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans le matériau.

Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Payne [45]. Il est d'autant plus important que la fraction de charges est élevée. Dans l'industrie du pneumatique, un des objectifs est de réduire autant que possible les déperditions d'énergie sous forme de chaleur (atout du "pneu vert"), c'est à dire tendre vers des maxima de $\tan\delta$ aussi faibles que possible.

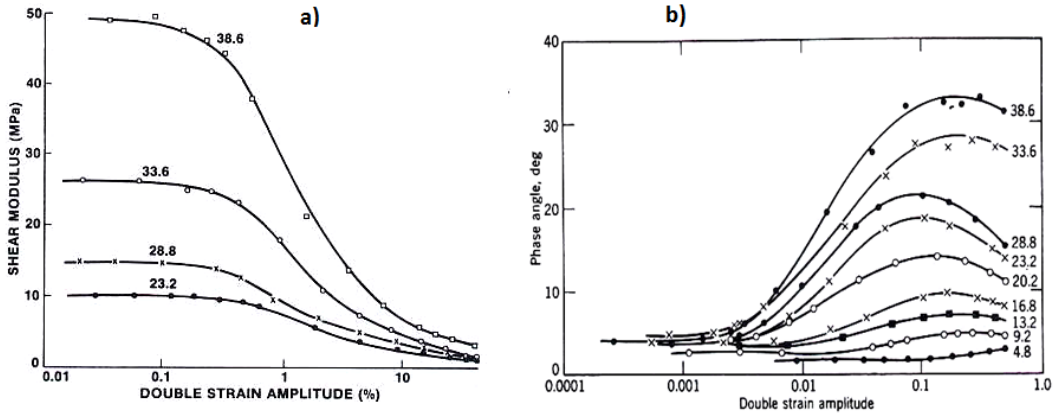


FIGURE 1.6: Effet Payne à taux de charge croissant a) Module élastique ; b) Facteur de perte [46]

Pour expliquer cet effet, certains auteurs proposent un mécanisme de rupture-reformation d'agglomérats conduisant à la libération temporaire de gomme occluse [47]. D'autres parlent de la rupture-reformation d'un réseau d'agrégats [48]. Des expériences corrélant cet effet à la taille des agglomérats [8, 49, 50] confortent ces interprétations. Pour d'autres auteurs encore, ces deux contributions des agglomérats ou des réseaux d'agrégats sont mineures. La réduction du module élastique serait due à un mécanisme de désorption-réadsorption de chaînes à la surface des charges, conséquence des interactions interfaciales [51, 52]. D'autres enfin [53] ont proposé que la baisse du module élastique proviendrait d'une diminution sous la contrainte de la rigidité des interphases (couches vitreuses, ou ponts vitreux).

1.3.2 Viscoélasticité linéaire

Dans ce type d'expérience, on mesure G' et G'' en fonction de la fréquence ω , à température imposée, et à très faible déformation pour rester dans le domaine de linéarité (G' constant avec le cisaillement γ , soit typiquement $\gamma \leq 0,1\%$).

Au-dessus de la température de transition vitreuse, la réponse visco-élastique est modifiée par la présence des charges. Certains phénomènes sont systématiquement rapportés dans la littérature :

- a) Au niveau du plateau caoutchoutique ($f > 1/\tau_{Rept}$), le module élastique G' et le module de perte G'' augmentent avec la fraction volumique de silice. L'augmentation du module élastique croît avec le contraste de rigidité : le renforcement par des charges rigides est particulièrement important quand il s'agit d'une matrice souple, comme un élastomère.
- b) A basse fréquence ($f < 1/\tau_{Rept}$), l'augmentation de G' est particulièrement importante, avec dans la limite des hautes fractions volumiques de charges, l'apparition d'un plateau. Ceci se relie souvent à une augmentation très importante des temps terminaux, au point de ne plus être mesurables dans la fenêtre expérimentale lorsque ϕ dépasse une certaine valeur ϕ_c . Le temps terminal pourrait être observable à plus basse fréquence (ou à plus haute température), ou bien n'être plus définissable car il y a transition liquide-solide viscoélastique.

Pour expliquer l'augmentation du module élastique en régime linéaire, trois types d'effets sont couramment invoqués :

- a) Un effet hydrodynamique :
Ce mécanisme repose sur l'hypothèse d'inclusions sphériques, rigides, en faible concentration, distribuées de façon aléatoire dans la matrice.
Fondamentalement, ces hypothèses sont fausses, car elles négligent la morphologie complexe du nanocomposite : les interphases, la structure complexe de la charge et son éventuelle organisation en un réseau connecté. Néanmoins, dans le cas de petites déformations et de faibles fractions volumiques, certains auteurs [47, 54, 55] arrivent à rendre compte du renforcement avec ce modèle.
- b) Un effet de la percolation :
Le réseau de charges connectées constitue une phase rigide continue à grande échelle qui favorise le transfert des contraintes au sein du matériau, conduisant à une divergence de son module élastique.
- c) Un effet de l'interphase :
La couche de polymère lié peut être considérée comme une interphase rigide autour de la charge [39], constituée de polymère immobilisé, conduisant à une augmentation de la fraction effective de charges selon l'équation :

$$\phi_{Eff} = \phi_{SiO_2} \cdot (1 + \phi_{Imm}) \quad (1.2)$$

où ϕ_{Imm} représente la fraction de polymère immobilisé.

A basse fréquence, les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore clairement compris. Selon Wu et coll. [56], indépendamment de la nature du système, un facteur de renforcement G_R supérieur à 7 traduit la formation d'une structure de type réseau rigide, à l'origine de la transition liquide-solide.

C'est la nature de ce réseau qui fait l'objet de discussions ; deux types de structure ont été proposés dans la littérature :

- a) Un réseau de charges connectées [57, 58],
- b) Un réseau charge-polymère-charge faisant intervenir les chaînes de l'interphase, dont la dynamique est ralentie. Leur contribution peut être discutée en termes de perte de mobilité, qui décalerait les temps terminaux vers les temps plus longs et abaisserait le seuil de transition liquide-solide vers les concentrations plus faibles. Certains auteurs ont proposé une augmentation de la densité locale d'enchevêtrements due à l'adsorption en surface [52, 59–62], d'autres une restriction des relaxations des chaînes à temps longs [62–64].

L'implication des chaînes est l'hypothèse qui tend à s'imposer aujourd'hui, soutenue par des expériences de rhéologie sur des systèmes polymère-nanoparticules greffées [65, 66].

Cassagnau [67] a proposé une réunification de la littérature existante sur les systèmes polymère-silice. Il propose la coexistence de deux mécanismes : un premier mécanisme impliquant les interactions charge-charge, un second impliquant les interactions charge-polymère. Le premier serait dominant dans les nanocomposites à base de silice de précipitation. A contrario, le second serait dominant dans les nanocomposites à base de silice colloïdale. La contribution de ces deux mécanismes serait modulée par les traitements de surface de la silice.

1.3.3 Modèles mathématiques de renforcement

Nous présentons ici les différents modèles mathématiques de renforcement, développés pour quantifier l'évolution du module élastique G' , ou du facteur de renforcement $G_R = \frac{G'_{Charge}}{G'_{Matrice}}$.

1.3.3.1 Modèles hydrodynamiques

Les modèles hydrodynamiques ont été initialement développés dans le cadre de la mécanique des fluides. Dans la théorie hydrodynamique, le solvant est considéré comme un milieu continu, dans lequel les particules en suspension colloïdale perturbent le flux. Ces perturbations conduisent à une augmentation de l'énergie dissipée, correspondant à une augmentation de la viscosité du solvant. Cette théorie a par la suite été étendue au cas des suspensions colloïdales dans un milieu continu quelconque, liquide ou solide.

Historiquement, le premier modèle de renforcement proposé est celui d'Einstein & Smallwood, applicable dans des conditions très restrictives : pour des inclusions rigides, sphériques, distribuées de façon aléatoire et sans interaction (donc à très basse concentration). L'origine hydrodynamique du renforcement évoquée ci-dessus peut être décrite par l'expression suivante :

$$G_R = 1 + 2,5\phi \quad (1.3)$$

Le modèle de Guth & Gold [68] est une extension du modèle d'Einstein, prenant en compte les interactions inter-particule grâce à l'ajout d'un terme quadratique, dû à Batchelor dans la version hydrodynamique :

$$G_R = 1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2 \quad (1.4)$$

Ces deux premiers modèles, exacts dans leur dérivation mathématique, sous-estiment systématiquement les valeurs expérimentales. Comme expliqué précédemment, ils sont fondés sur des hypothèses qui ne prennent en compte ni la possibilité d'une percolation structurale, ni les changements de morphologie de la matrice liés à l'"effet nano".

Considérant les volumes de gomme liée et occluse comme des volumes rigides participant au renforcement, Wolff et Donnet [54] ont introduit, pour les élastomères chargés, la notion de fraction volumique effective $\phi_{eff} = f.\phi$ dans le modèle de Guth & Gold. Ils parviennent ainsi à rendre compte du renforcement par des effets hydrodynamiques pour des systèmes non percolés :

$$G_R = 1 + 2,5\phi_{eff} + 14,1\phi_{eff}^2 \quad (1.5)$$

L'effet de la percolation des charges a été introduit pour la première fois dans le modèle de Mooney. Il introduit une divergence du facteur de renforcement lorsque ϕ approche une

valeur critique ϕ_c :

$$G_R = \exp \left(\frac{2,5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_c}} \right) \quad (1.6)$$

Heinrich et coll. [69] ont proposé, pour les élastomères chargés, un modèle de percolation tenant compte la structure fractale de la charge. Dans leur modèle, la charge est un agrégat de rayon ξ , constitué de particules de rayon b , et de dimension fractale D_f , dans un espace de dimension spectrale D . Le renforcement augmente linéairement avec ϕ avant la percolation, en loi de puissance dépendant de D_f après la percolation.

Avant le seuil de percolation ($\phi < \phi_c$),

$$G_R - 1 = \left(\frac{\xi}{b} \right)^{2\frac{D_f}{D} \sim 2D_f + 1} \phi, \quad (1.7)$$

Après le seuil de percolation ($\phi > \phi_c$),

$$G_R - 1 = \left(\frac{\xi}{b} \right)^{2\frac{D_f}{D} - D_f} \phi^{\frac{2}{3-D_f}}, \quad (1.8)$$

Par la suite, ces mêmes auteurs ont reconsidéré le renforcement au-dessus du seuil de percolation en tenant compte de la dimension fractale du squelette $D_{f;B}$, ainsi que d'une couche de polymère immobilisé d'épaisseur Δ autour de la charge de diamètre d [69]. Cette approche prend en compte non seulement la présence d'agrégats, mais aussi l'existence d'un chemin percolant lorsque la fraction volumique en charges dépasse ϕ_c .

Ils proposent alors l'expression suivante pour le renforcement à haute fraction de charges :

$$G_R = \left(\frac{((d + 2\Delta)^3 - 6d\Delta^2)}{d^3} \phi \right)^{\frac{3+D_{f;B}}{3-D_f}} \quad (1.9)$$

1.3.3.2 Modèles micromécaniques

Les modèles micromécaniques tendent à se substituer aux modèles hydrodynamiques pour décrire le comportement mécanique des nanocomposites. Ils consistent à définir un Volume Élémentaire Représentatif (VER), constitué d'une inclusion nanocomposite sphérique à n phases concentriques, immergé dans un Milieu Homogène Equivalent (MEH).

Le premier modèle du genre, à $(2+1)$ phases (Figure 1.7), a été développé par Christensen et Lo [70]. Son extension au cas des élastomères renforcés par des charges fractales a été proposée par Raos [71], mais elle ne fonctionne pas pour des systèmes percolés.



FIGURE 1.7: Modèle à $(2+1)$ phases de Christensen-Lo [70]

Le modèle à $(n+1)$ phases, développé par Hervé et Zaoui [72], est une extension du modèle de Christensen-Lo. Leur modèle à $(3+1)$ phases permet de prendre en compte l'interphase de polymère lié ; ils parviennent ainsi à prédire le renforcement pour des fractions de charges inférieures au seuil de percolation.

Mélé et coll. [73] ont à leur tour proposé une extension du modèle de Hervé et Zaoui, à la notion de percolation.

La connectivité des charges au-delà du seuil de percolation représente une inversion de phase à l'échelle macroscopique. Ces auteurs en rendent compte en définissant des inclusions nanocomposites et des MEH spécifiques à l'état avant percolation (Figure 1.8 en haut), et après percolation (Figure 1.8 en bas). Cette méthode leur permet de modéliser la réponse visco-élastique linéaire, pour une large gamme de fraction de charges, de part et d'autre du seuil de percolation.

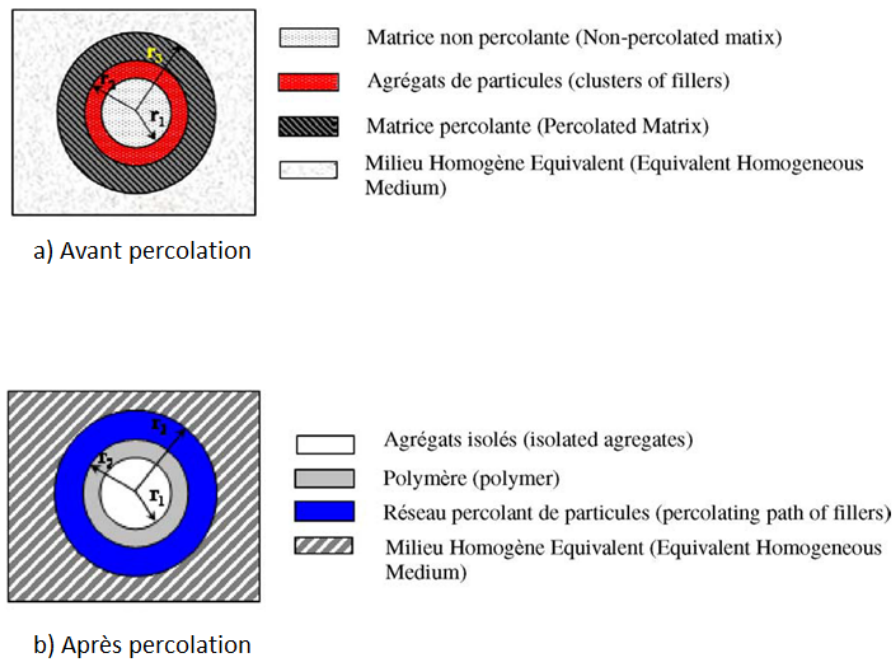


FIGURE 1.8: Modèle à $(3+1)$ phases [73]

1.3.3.3 Modèles rhéologiques

Les modèles rhéologiques visent à rendre compte de la réponse temporelle ou fréquentielle d'un matériau à une sollicitation mécanique, par l'assemblage de dipôles mécaniques élémentaires. Pour un polymère à l'état fondu, on parle de sa viscoélasticité car il présente, à l'échelle des temps courts un comportement élastique (contrainte proportionnelle à la déformation), à l'échelle des temps longs un comportement visqueux (contrainte proportionnelle à la vitesse de déformation). Pour cette raison, les dipôles élémentaires pour modéliser un polymère pur à l'état fondu sont le ressort et l'amortisseur.

Le modèle de Maxwell (Figure 1.9 à gauche) les associe en série pour décrire les liquides viscoélastiques : à déformation maintenue constante, la contrainte tend vers 0 à la limite des temps longs. C'est en particulier le cas des élastomères non réticulés.

Le modèle de Kelvin-Voigt (Figure 1.9 à droite) les associe en parallèle pour décrire les solides viscoélastiques : à déformation maintenue constante, la contrainte tend vers une constante à la limite des temps longs. C'est en particulier le cas des élastomères réticulés.

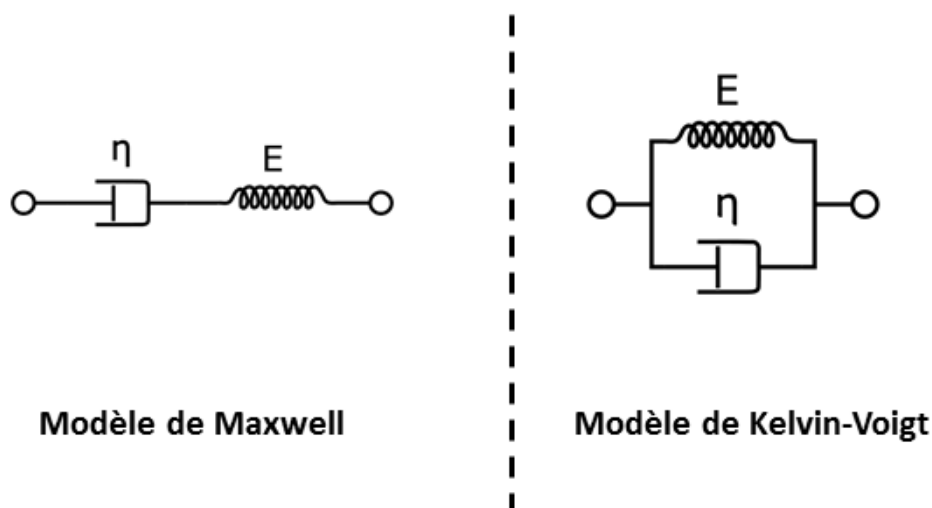


FIGURE 1.9: Modèles rhéologiques classiques : modèle de Maxwell (à gauche, ressort et amortisseur en série) et modèle de Kelvin-Voigt (à droite, ressort et amortisseur en parallèle)

On peut citer parmi les nombreuses variantes de ces deux modèles élémentaires :

- Le modèle de Burger (Figure 1.10 à gauche) : association en série des dipôles de Maxwell et Kelvin. Il fournit une description satisfaisante des phénomènes de fluage.
- Le modèle de Maxwell généralisé (Figure 1.10 à droite) : association en parallèle de dipôles de Maxwell. Il rend compte de la distribution des temps de relaxation dans un liquide viscoélastique.

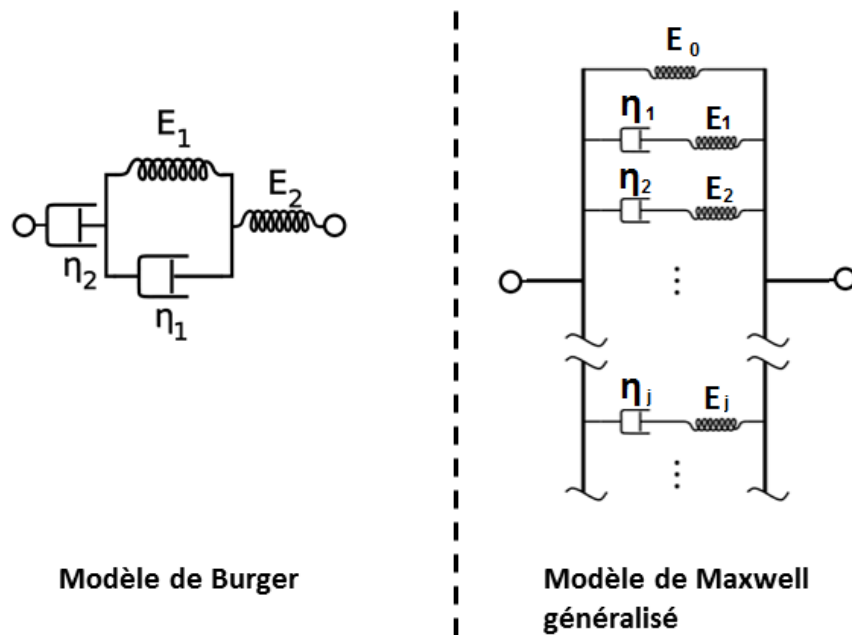


FIGURE 1.10: Variations sur les modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt : modèle de Burger (à gauche) et modèle de Maxwell généralisé (à droite)

Dans le cas de nanocomposites, la contribution des charges à la réponse visco-élastique ne se modélise pas de façon triviale. Le modèle le plus connu est celui de Takayanagi [74] qui se base sur une association parallèle/série de deux phases (renfort + matrice). Ce modèle a été étendu au concept de percolation par Ouali [75], puis par Kolarik et Favier [76] : il consiste en un couplage mécanique en parallèle d'une phase rigide constituée des charges percolées, et d'une phase souple constituée de la matrice et des charges non comprises dans le réseau percolé.

Dans ce modèle, la fraction volumique P de charges percolées peut être calculée via la théorie de la percolation [77] :

Pour $\Phi_{SiO_2} < \Phi_{SiO_2;c}$

$$P(\phi_{SiO_2}) = 0 \quad (1.10)$$

Pour $\Phi_{SiO_2} > \Phi_{SiO_2;c}$

$$P(\phi_{SiO_2}) = \left(\frac{\phi_{SiO_2} - \phi_{SiO_2;c}}{1 - \phi_{SiO_2;c}} \right)^b \quad (1.11)$$

où $\Phi_{SiO_2;c}$ est le seuil de percolation, et b est l'exposant critique de percolation ($b=1,8$ [78]).

Le module élastique G_{NC} est alors donné par la relation (1.12) :

$$G_{NC} = \frac{[1 - 2P(\phi_{SiO_2}) + P(\phi_{SiO_2})\phi_{SiO_2}]G_r G_s + (1 - \phi_{SiO_2})P(\phi_{SiO_2})G_r^2}{(1 - \phi_{SiO_2})G_r + (\phi_{SiO_2} - P(\phi_{SiO_2}))G_s} \quad (1.12)$$

où G_s est le module de la phase souple (notre matrice de SBR au-dessus de T_g), et G_r est le module de la phase rigide (nos charges de silice). C'est ce modèle que nous reprendrons lors de la discussion de nos données mécaniques.

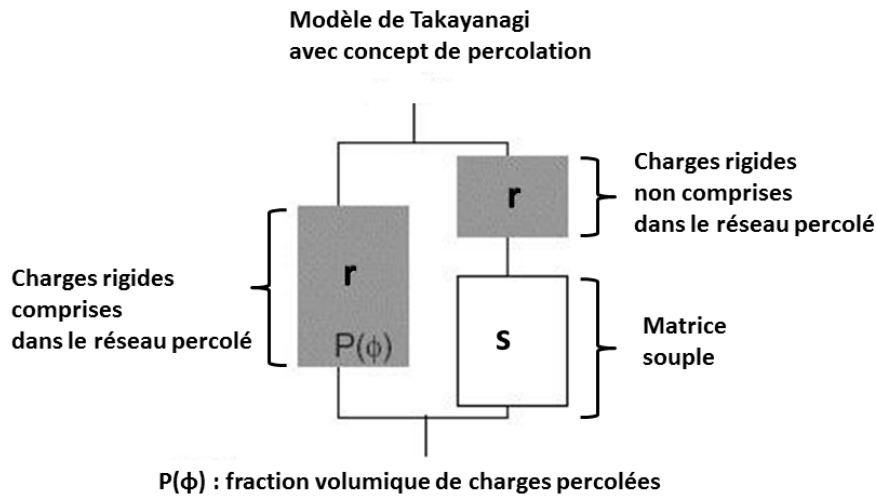


FIGURE 1.11: Modèle rhéologique de Takayanagi étendu au concept de percolation [75, 76]

1.4 Dispersion des charges

Le renforcement dans un nanocomposite dépend de l'organisation structurale des charges. Comme nous l'avons précisé dans la partie 1.1.2, les systèmes nanocomposites sont le plus souvent des systèmes multi-échelle, avec une organisation s'étendant du nm à plusieurs dizaines de μm . Pour comprendre les mécanismes à l'origine du renforcement, il faut caractériser cette organisation sur toutes ces échelles. La démarche la plus courante est de combiner les résultats obtenus par différentes techniques permettant d'accéder à ces différentes échelles.

1.4.1 Techniques de caractérisation

De nombreuses techniques de caractérisation peuvent être référencées dans la littérature, les plus courantes étant l'imagerie et la diffusion de rayonnement.

La technique d'imagerie la plus couramment utilisée est la Microscopie Electronique en Transmission (MET) : elle donne une information dans l'espace direct à grande échelle (plusieurs μm), et pour les plus forts grossissements à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. La principale difficulté de cette technique est la préparation de l'échantillon, souvent sous vide, à très basse température ($<T_g$) pour des fondus, avec une épaisseur et un état de surface contrôlés. Cette phase de préparation implique donc une destruction partielle de l'échantillon. Par ailleurs, elle fournit une information en 2D et l'extrapolation à l'échelle du volume nécessite le traitement statistique d'un grand nombre d'images. La technique de la Microscopie à Force Atomique (AFM) [79] utilisée en Tapping Mode permet un mapping en surface, et peut s'appliquer directement sur des échantillons macroscopiques, y compris sous traction, le risque étant alors d'endommager l'échantillon.

Plus récemment, les techniques de tomographie ont permis d'obtenir des images 3D dans l'espace direct : tomographie électronique, de rayons X [80, 81]. Cette technique présente un avantage certain par rapport à la microscopie car elle permet de visualiser la forme et la taille réelle des objets indépendamment des paramètres du plan de coupe. Elle renseigne également sur la connectivité des objets. Mais sa résolution spatiale limitée (675nm au mieux [80]) ne permet pas de sonder l'échelle de la nanoparticule.

Les techniques de Diffusion de Rayonnement aux Petits Angles, rayons X (DXPA) et neutrons (DNPA), donnent une information en 3D moyennée en volume, et jusqu'à l'échelle locale, sur les formes, tailles et distances de corrélation. Ces techniques ne présentent pas de difficulté particulière de préparation. Dans le cas de systèmes où on a déjà certaines informations, par exemple sur des formes et tailles d'objets, les analyses sont relativement simples. Mais dans le cas de systèmes complexes, où l'on ne connaît rien sur la morphologie de la charge, il est souvent difficile de découpler les informations sur la morphologie et les corrélations spatiales. L'analyse des signaux de diffusion n'est pas univoque.

Pour essayer de lever cette ambivalence, nous avons utilisé de façon combinée la Microscopie Electronique en Transmission et la Diffusion de Rayonnement aux Petits Angles. Ces techniques sont expliquées en détail en annexe.

1.4.2 Réorganisation sous traction

On rencontre dans la littérature différentes techniques qui ont permis de mettre en évidence ces réorganisations : l'AFM [82], la MET [83], et la DRPA [84–86].

L'AFM [82] utilisée sur un nanocomposite polyéthylacrylate/silice sous traction a montré une perte d'affinité des champs de déplacement au voisinage des charges (déformation locale différente de la déformation macroscopique), et un alignement des charges à grande échelle. Dans des composites polycarbonate/nanotubes de carbones, d'autres auteurs ont observé, par MET, la déformation de clusters et l'alignement partiel de nanotubes [83], ou de lignes de particules [87].

Les techniques de diffusion sont très sensibles aux anisotropies structurales. Ainsi, la déformation sous traction uniaxiale d'un échantillon isotrope au repos conduit à une déformation des motifs de diffusion 2D : ceux-ci prennent une forme présentant généralement deux axes de symétrie correspondant aux deux directions principales de la déformation, parallèle (PARA) et perpendiculaire (PERP). Ces motifs résultent de l'évolution sous déformation et des objets, et de leurs corrélations. L'analyse la plus simple consiste à regarder seulement dans ces deux directions.

Il s'agit toutefois d'une analyse incomplète. En effet, la forme des motifs d'isointensités traduit des symétries plus complexes. Plusieurs types de motifs sont rencontrés dans la littérature : ellipse, papillon, figure à 4 spots. Leur forme fournit une première information qualitative sur l'évolution sous déformation et des objets, et de leurs corrélations. Le motif ellipse est le plus simple à analyser : il traduit une déformation uniforme sur la gamme d'échelle observée. Les objets se déforment de façon identique aux distances de corrélation, ou bien se déforment sans corrélation. Dans ce cas précis, les observations dans les directions PARA et PERP sont suffisantes.

Mais à petite échelle, les charges rigides ne se déforment pas comme les distances inter-objets : la déformation locale est différente (plus faible) qu'à plus grande distance. Les motifs observés sont alors de type papillon. Ce type de motif est le plus couramment observé : dans des gels gonflés étirés [88–90], dans des élastomères chargés [84], dans des films de latex humides [85, 86]. Pour une analyse plus complète de ces motifs, des méthodes de simulations sont nécessaires. Rharbi et al. parviennent ainsi à modéliser, à taux de déformation croissant, l'évolution d'une forme papillon vers une forme à 4 spots [86]. Ils rendent ainsi compte, à grande déformation, d'une perte d'affinité et d'un glissement entre objets. Cette méthode de simulation a été étendue par Oberdisse et al. [91] : ils imposent aux particules, à faible déformation un déplacement affine, puis à grande déformation une collision et un glissement local entre particules. Ils reproduisent ainsi les motifs 2D observés.

1.5 Conformation des chaines

Contrairement à l'organisation des charges, les propriétés des chaines en présence des charges restent une question peu abordée dans la littérature. Or, l'existence de polymère modifié à l'échelle du bulk est avérée, au moins par RMN, et est invoquée pour expliquer certaines propriétés mécaniques. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux propriétés des chaines à l'échelle locale (le nm) : leur conformation et/ou leur dynamique potentiellement modifiée en présence des charges.

1.5.1 A l'état isotrope

Différentes équipes ont tenté de déterminer la conformation des chaines en présence de charges, soit par des mesures directes par DNPA, soit par des simulations numériques (Monte Carlo notamment).

De façon générale, l'approche du problème consiste à considérer l'évolution de la conformation en fonction du rapport de taille entre les chaines et les nanoparticules (R_g/R_{NP}), et de la fraction volumique de charges ϕ .

1.5.1.1 Simulations numériques

Les simulations Monte Carlo ont donné des résultats contradictoires.

Sharaf et coll. [92] ont étudié des systèmes de matrice Poly(ethylene). Ils observent une extension de la chaine lorsque des particules de taille inférieure à celle de la chaine sont incluses en faible concentration. A plus forte concentration, ils observent au contraire une contraction de la chaine. Ils expliquent ces phénomènes par des arguments de volume exclu. Le même type de comportement a été observé par Nakatani [93] sur des systèmes PDMS/Polysilicate, avec soit une augmentation, soit une diminution du rayon de giration de la chaine en fonction du rapport de taille entre la chaine et la nanoparticule.

A contrario, sur ce même système PDMS/Polysilicate, Vacatello [94] n'observe aucune variation de la dimension de la chaine, et ce pour différentes tailles et concentrations en particules.

Par des simulations de Dynamique Moléculaire, Karatrantos et coll. [95] ont étudié des systèmes de polymères chargés de nanotubes de carbone, de rayon plus petit que le rayon de giration de la chaine et de grand rapport d'aspect. Ils n'observent aucune variation du rayon de giration de la chaine, et ce pour différents rayons de nanotube et différentes interactions charge/matrice.

D'un autre côté, les simulations de Termonia [96] mettent en évidence l'influence des corrélations spatiales entre charges. Les auteurs observent une expansion de la chaine dans le seul cas où son rayon de giration est supérieur aux distances de corrélations.

Les résultats de ces simulations ne sont donc pas généralisables, mais illustrent l'influence de nombreux paramètres : le type de système, et pour un même système, le rapport de taille entre la charge et la chaine, la concentration en charges, les distances de corrélation et le type d'interaction.

1.5.1.2 Mesures par DNPA

La mesure directe de la conformation des chaines est en principe réalisable par DNPA, en exploitant la possibilité de faire de la variation de contraste neutronique. Il s'agit de mesurer le pur signal de la chaine, dans un mélange de chaines hydrogénées avec leurs homologues deutériées permettant l'extinction du signal des charges et des corrélations.

Mais dans la littérature, les expériences de ce type restent peu nombreuses, et ne permettent pas de définir sans ambiguïté un effet des charges sur la conformation des chaines, ceci pour deux raisons importantes.

D'un côté, certains auteurs proposent une discussion de la conformation des chaines en fonction de la fraction de charges, et du rapport de taille entre la nanoparticule et la chaine R_g/R_{NP} , sans caractériser la dispersion des charges. Or, la discussion de l'effet du rapport de taille R_g/R_{NP} n'est pertinente que dans la cas où les nanoparticules restent bien dispersées. Ce n'est plus le cas lorsque celles-ci s'organisent en agrégats.

Ainsi, Nakatani et coll. [93] sur leurs systèmes PDMS/Polysilicates, constatent par DNPA une évolution du rayon de giration, apparemment en accord qualitatif avec leurs simulations Monte Carlo. Lorsque les chaines sont de même taille que les charges, une contraction de la chaine est observée à toutes les concentrations. Lorsque les chaines sont plus grandes que les charges, une expansion est observée. Mais la dispersion des charges n'a pas été caractérisée, ce qui peut soulever des incertitudes sur les effets observés.

De la même manière, dans des systèmes PEP/Silice, Nusser et coll. [97] ont fait varier la masse molaire des chaines, et discuté de l'influence du rapport de taille, sans caractériser la dispersion. En l'occurrence, ils observent une invariance du rayon de giration de la chaine lorsque celui est inférieur à celui des nanoparticules, et une contraction de la chaine lorsque son rayon de giration est supérieur.

Une caractérisation fine de la dispersion est donc nécessaire pour définir clairement l'influence des charges sur la conformation.

D'autre part, dans ce type de mesure, il est généralement difficile d'isoler le pur signal de la chaine.

Un seul cas, très spécifique, ne présente aucune ambiguïté. Tuteja [98] et Mackay [99] ont étudié par DNPA la conformation dans des systèmes de matrice PS, en présence de particules de PS bien dispersées, de rayon inférieur à celui de la chaine ($R_{NP} < R_g$). Ils y observent une extension de la chaine, de l'ordre de 10-20%. Dans cette situation très spécifique, où charge et matrice sont de même nature et ne présentent donc aucun contraste neutronique, on mesure effectivement le pur signal de la chaine.

Dans le cas général où charges et matrice sont de nature différentes, la conformation des chaines n'est accessible que par la méthode du Contraste Moyen Nul, dont le principe sera développé dans le chapitre 3. Les principaux problèmes rencontrés sont alors une extinction imparfaite du signal des charges et un effet de démixtion des chaines hydrogénées et deutériées.

Cette méthode a été appliquée par différentes équipes à des systèmes modèles PS/Silice.

Sen et coll. [100] n'ont observé aucun changement dans la conformation pour des concentrations entre 0 et 30%v. Cependant, l'extinction du signal de la silice n'est pas parfaite. Les écarts observés par rapport au pur signal de la chaîne introduisent des incertitudes sur l'influence réelle des charges sur la conformation. Jouault et coll. [101] ont conduit la même étude dans des conditions d'extinction parfaite, avec différentes masses de chaînes (de 138 à 1777 kg/mol) et des fractions de silices allant jusqu'à 20%v. Là encore, aucun changement dans la conformation n'est observé. Mais dans certains cas, ils observent un excès d'intensité aux petites valeurs de q . Son origine n'est pas clairement établie, mais il pourrait provenir d'une démixtion subie entre les chaînes hydrogénées et les chaînes deutériées.

Genix et coll. [102] ont a contrario mis à profit ce phénomène de démixtion-interdiffusion de chaînes hydrogénées et deutériées, dans des systèmes Latex-Silice. Dans un système initialement démixé de chaînes hydrogénées et deutériées, ils suivent avec le temps l'extinction du signal de la silice, liée à l'interdiffusion des chaînes. Ils observent ainsi la dynamique d'interdiffusion, ralentie en présence des charges, ainsi que la conformation des chaînes à l'état final, identique en présence ou en l'absence de charges.

La disparité de tous ces résultats montre toute l'incertitude qui entoure l'influence réelle des charges sur la conformation des chaînes.

Pour définir sans ambiguïté un effet des charges sur la conformation des chaînes, il est nécessaire de remplir deux conditions :

- Se placer dans des conditions d'extinction parfaite de la charge pour mesurer le pur signal de la chaîne par DNPA,
- Effectuer une caractérisation fine de la dispersion des charges en terme de tailles d'objet et de distances de corrélation, par DXPA et/ou MET.

1.5.2 Réorganisation sous traction

La conformation des chaines sous traction en présence des charges également un point peu abordé dans la littérature. Là encore, une étude complète consiste à caractériser simultanément sous traction la dispersion des charges par DXPA et la conformation des chaines par DNPA.

Westermann et coll. [103], dans des systèmes PI/NP_(PI-PS-PI), ont mis en évidence une non affinité de la déformation des chaines, avec dans le même temps une déformation affine de la distribution spatiale des charges. Ces inhomogénéités de déformation dépendent de la distance à la charge et de la nature des interactions entre les charges et le polymère.

Botti et coll. [104] dans des systèmes PI/Silice, ont comparé la déformation de la chaîne à la déformation macroscopique et n'ont trouvé aucune différence. Dans le même temps, les agrégats se déforment, puis se cassent à grande déformation. Ils mettent ainsi en doute la notion d'amplification de déformation à l'échelle locale pour expliquer la mécanique à grande déformation, et insistent sur le rôle de l'agrégation des charges.

Enfin, Jouault et coll. [105], dans des systèmes PS/Silice, n'ont trouvé aucune différence dans les signaux de chaines en présence ou en l'absence de charges, et ce quelles que soient les dispersions et masses de chaines. Ils en concluent que les structures de types "ponts vitreux" pour expliquer les propriétés à grande déformation ne concernent qu'une très faible fraction de chaines.

Par une autre technique, la biréfringence, Lapra [79] a mis en évidence une évolution dissymétrique de l'orientation des chaines et de la contrainte dans des élastomères chargés de silice. Ce comportement peut être dû à des chaines qui n'obéissent plus à la statistique gaussienne en présence des charges (chaines courtes ou étirées).

Chapitre 2

Dispersion des charges

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude de la dispersion des charges dans nos systèmes nanocomposites.

Dans deux types de systèmes SBR/Silice, dans des conditions de préparation bien définies et reproductibles, nous avons modifié les dispersions via les interactions charge-matrice, par modification de l'état de surface de la silice avec des agents de dispersion.

Dans ces systèmes, nous avons caractérisé la dispersion par la combinaison de deux techniques. La principale est la Diffusion de Rayonnement (Rayons X et Neutrons) aux Petits Angles : celle-ci donne une information en trois dimensions moyennée en volume, à l'échelle locale (le nanomètre, c'est à dire l'échelle de la charge), sur la morphologie des charges et leurs corrélations spatiales. Des analyses qualitatives des spectres de diffusion sont déjà riches en information. Cependant, notre objectif reste d'établir des corrélations quantitatives entre les dispersions et les propriétés mécaniques. Nous proposons donc également une approche quantitative : celle-ci consiste à modéliser nos données de diffusion par une fonction analytique, permettant de suivre de façon découplée l'évolution de la morphologie des charges, et de leurs corrélations spatiales à différentes échelles.

La deuxième technique utilisée est la Microscopie Electronique en Transmission (MET). En tant que caractérisation à grande échelle, elle ne permet pas d'établir des différenciations dans la dispersion à l'échelle locale. Mais elle nous permet de vérifier la pertinence des informations issues de la Diffusion de Rayonnement.

2.1 Introduction

La dispersion est un paramètre clé du renforcement. Différents comportements mécaniques peuvent être obtenus selon l'organisation tridimensionnelle du réseau de charges : agrégats de taille et/ou dimension fractale donnée, agrégats connectés ou isolés, réseau percolé d'agrégats. Dans des systèmes renforcés par de la silice, il a été observé que des nombres d'agrégation élevés favorisent des facteurs de renforcement élevés à petite déformation [50, 106–108]. Cependant, une dispersion trop hétérogène (présence de gros objets de type agglomérat) augmente la fragilité du matériau. Par ailleurs, une divergence du module élastique est systématiquement observée quand les charges percolent dans une matrice souple [15, 28, 33, 35, 109, 110].

Dans des conditions de préparation bien définies et reproductibles, la dispersion finale est intimement liée aux interactions charge-charge et charge-matrice. Des changements dans la dispersion supposent nécessairement des changements dans ces interactions.

Nous travaillons sur deux types de systèmes, des systèmes modèles d'une part, des systèmes industriels d'autre part, dans lesquels nous modifions ces interactions via la chimie de surface. La difficulté de notre étude est la suivante. Dans les systèmes industriels, la morphologie de la charge est complexe. De surcroît, morphologie et corrélations spatiales sont susceptibles d'évoluer de façon simultanée et non triviale. La principale difficulté sera de quantifier séparément leurs évolutions. Dans les systèmes modèles, l'utilisation d'une charge de morphologie simple et bien définie va nous permettre de découpler plus facilement les évolutions de la morphologie et des corrélations spatiales.

2.2 Présentation des systèmes

Nous travaillons sur deux types de systèmes : des systèmes "modèles" et des systèmes "industriels". Ils ont la même constitution chimique : le SBR comme matrice, avec une masse molaire M_n fixée à 140.000g/mol, la silice comme charge. Ces systèmes diffèrent par la morphologie de la charge, et la voie de préparation. Les dispersions y seront donc très différentes.

Les systèmes industriels sont préparés par voie de malaxage dans un mélangeur interne standard, à partir d'un caoutchouc et d'une silice industriels. Par rapport aux produits commercialisés, la composition chimique est simplifiée et la préparation limitée à l'étape d'incorporation de la silice. Malgré ces différences, ces systèmes sont bien représentatifs en termes de dispersion. Nous allons voir qu'ils constituent un problème multi-échelle complexe.

Les systèmes modèles sont préparés au LLB, par voie de solution avec un solvant ordinaire. Grâce à une bonne caractérisation morphologique de la charge élémentaire, leur analyse structurale sera plus simple.

2.2.1 Les composantes du système

Les deux phases majoritaires, SBR et silice, ont des chimies très différentes : elles ne sont donc pas naturellement miscibles. Quelle que soit la voie de synthèse, l'utilisation d'agents de dispersion est nécessaire pour faciliter l'incorporation de cette charge dans cette matrice.

2.2.1.1 La matrice

Le Styrene Butadiene Rubber est un copolymère statistique linéaire de monomères Styrène et Butadiène. Contrairement au caoutchouc naturel (Natural Rubber), il s'agit d'un caoutchouc de synthèse, dont on peut moduler les propriétés (notamment sa température de transition vitreuse T_g) via la proportion relative de monomères.

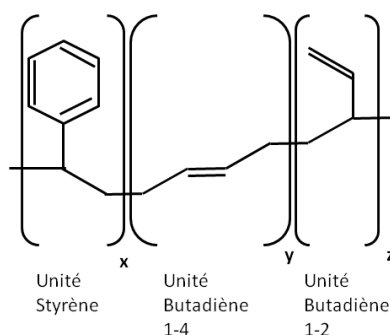


FIGURE 2.1: Le SBR avec ses unités constitutives, distribuées de façon statistique

Notre SBR est synthétisé et fourni par Michelin. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le tableau 2.1.

Unités Styrène (%wt.)	26%
Unités Butadiène trans 1-2 (%wt.)	41%
Masse volumique	0,94 g/cm ³
T_g	$\approx -35^\circ \text{C}$
M_n	140 000 g/mol
I_p	1,1

TABLE 2.1: Caractéristiques du SBR utilisé

Ces caractérisations ont été réalisées chez Michelin. La température de transition vitreuse a été évaluée par *Differential Scanning Calorimetry* (Figure 2.2 à gauche), la masse molaire en masse M_w et l'indice de polydispersité I_p par *Size Exclusion Chromatography* (Figure 2.2 à droite).

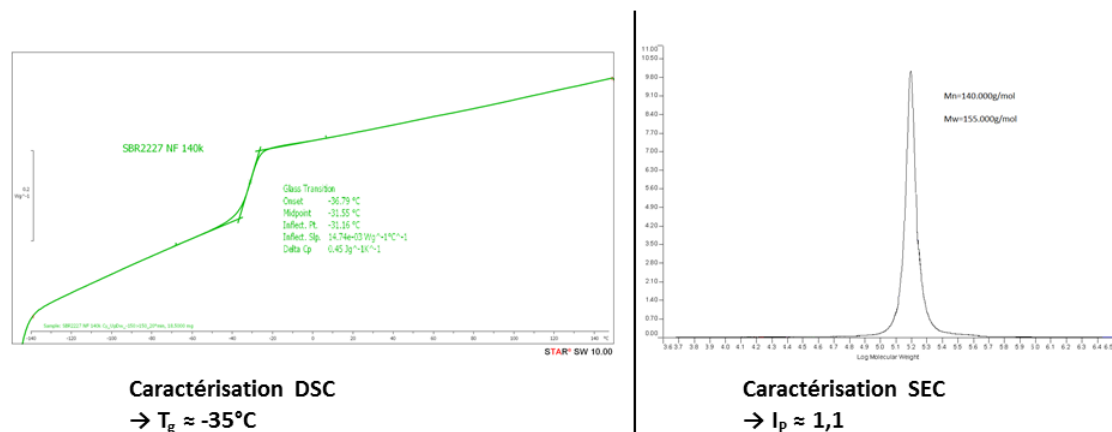


FIGURE 2.2: Caractérisation par DSC (à gauche) et SEC (à droite)

D'autres composés minoritaires sont également présents. Notamment deux antioxydants, le AO2246 et la 6-PPD (Figure 2.3). Les élastomères de synthèse, et dans notre cas particulier les groupements polybutadiène, sont très sensibles à l'oxydation. Ces antioxydants, présents dans le bulk en faible quantité ($< 5\%\text{wt.}$), inhibent les processus d'oxydation en s'oxydant eux-même [111]. Nous les mentionnons simplement pour illustrer la sensibilité du SBR à des conditions de synthèse énergétiques (hautes températures).

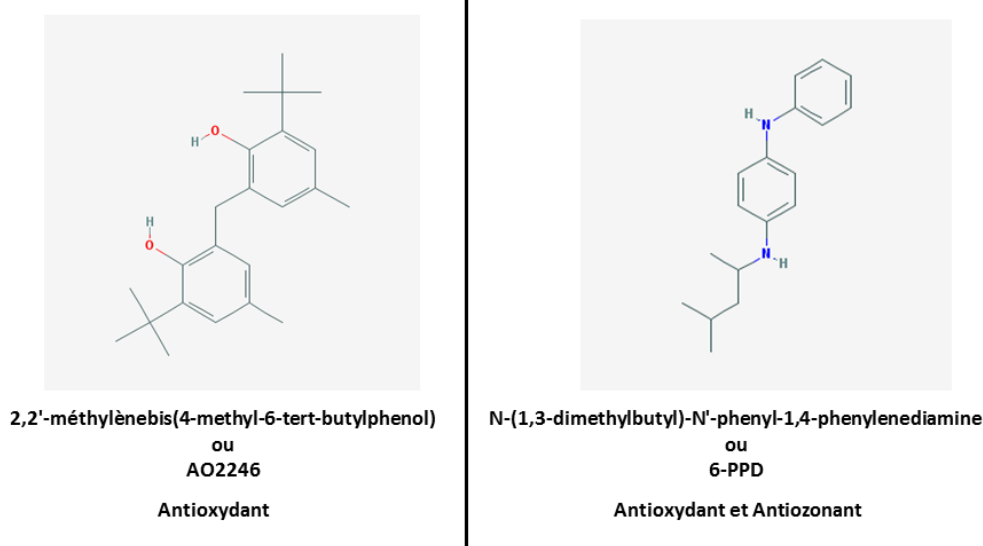


FIGURE 2.3: Les deux antioxydants

2.2.1.2 La silice

La silice présente une surface hydrophile et hautement polaire, car majoritairement constituée de groupements siloxanes (-O-Si-O-) et silanols (Si-OH). Ces silanols en surface peuvent se trouver dans différentes configurations, comme illustré par la figure 2.4.

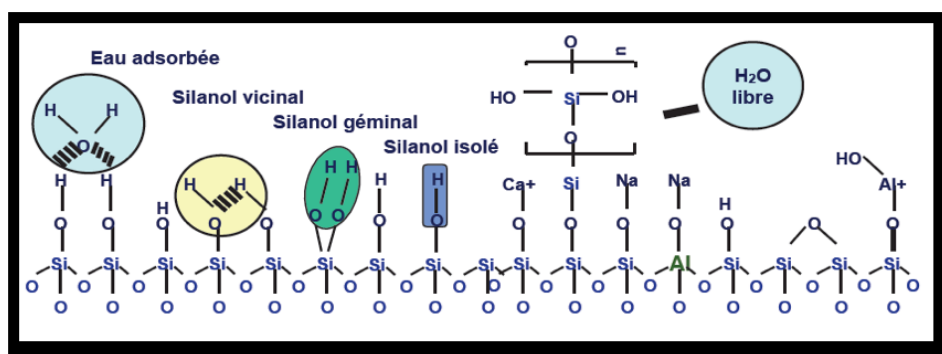


FIGURE 2.4: Chimie de surface de la silice [112]

Cette chimie de surface est un frein à la bonne dispersion de la silice dans un élastomère. D'une part, les interactions de type liaisons hydrogènes entre les groupements silanols favorisent l'agrégation spontanée et partiellement réversible des objets élémentaires. Nous développerons ce point dans la partie 2.2.3. D'autre part, la synthèse de la silice se fait en présence de molécules d'eau : celles-ci non seulement conduisent à l'hydrolyse des groupements siloxanes en groupements silanols, mais aussi s'adsorbent spontanément sur les groupements silanols par liaisons hydrogène. Ce nuage d'eau adsorbée rend impossible le mouillage de la silice par une matrice hydrocarbonée.

La figure 2.5 illustre l'effet de cette incompatibilité naturelle : même en présence d'une très faible quantité d'eau ($<1\%$ wt.), une silice de précipitation, incorporée sans traitement préalable par voie de malaxage dans un caoutchouc, reste distribuée sous forme d'agglomérats de plusieurs dizaines de μm . Les composites présentant ce type de dispersion très hétérogène possèdent des propriétés mécaniques peu intéressantes, notamment une grande fragilité.

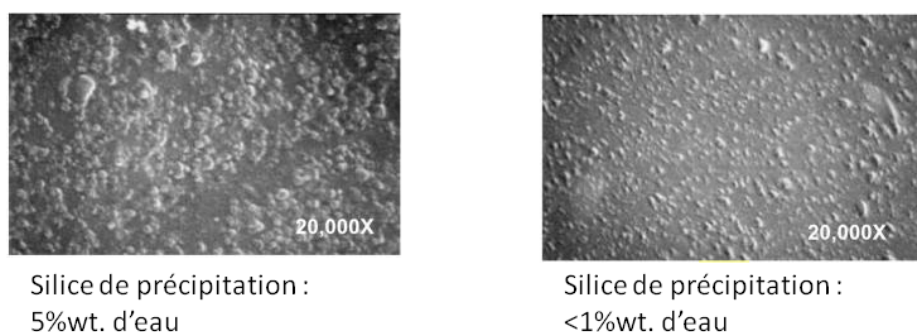


FIGURE 2.5: Silice de précipitation incorporée par voie de malaxage sans traitement [113]

L'incorporation de la silice comme charge renforçante dans un élastomère n'a donc rien de naturel. Une incorporation efficace nécessite de rendre plus favorables (moins répulsives) les interactions charge/matrice. La méthode la plus couramment utilisée est de modifier l'état de surface de la silice au moyen d'agents de dispersion.

2.2.1.3 Les agents de dispersion

Le traitement de surface de la silice se fait au moyen d'agents silanisés. Ces agents sont de formule générale R-Si-X. X désigne un groupement (pied) hydrolysable capable de réagir avec les silanols de la silice, permettant la formation de liaisons covalentes Si-O-Si avec la surface de la silice. R est un groupement (tête) qui interagit avec la matrice : il induit des interactions charge-matrice plus favorables que les interactions hydrophile-hydrophobe mentionnées précédemment. La fonctionnalité de ce groupement R conditionne sa réactivité et permet de classer ces agents en deux types. On parle d'agent de couplage lorsque le groupement R présente une réactivité avec la matrice, d'agent de recouvrement sinon.

Dans notre étude, nous avons utilisé un agent de recouvrement et un agent de couplage.

Un agent de recouvrement : l'OCTEO (Figure 2.6)

L'agent de recouvrement utilisé dans cette étude est l'OctylTriEthoxySilane, ou OCTEO. Il se greffe à la surface de la silice par le pied TriEthoxySilane. La tête est un groupement alkyle linéaire à 8 carbones, permettant d'augmenter le caractère hydrophobe de la surface. Il favorise ainsi la dispersion de la silice grâce à des interactions charge/matrice de type Van der Waals. Son mode d'action est résumé sur la figure 2.7.

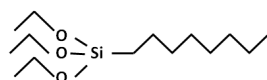


FIGURE 2.6: OCTEO

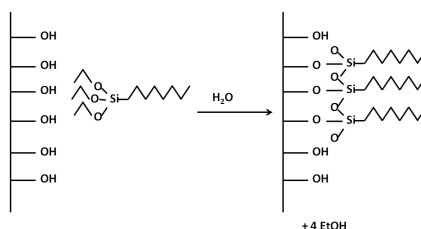


FIGURE 2.7: Greffage de l'OCTEO [114]

La figure 2.7 n'est en fait qu'une représentation simplifiée de la réaction de greffage. Le pied hydrolysable, constitué de trois groupes Ethoxy, peut intervenir dans deux types de réaction : le greffage à la surface de la silice, et une polycondensation avec les groupements Ethoxy voisins. Des études par RMN du silicium [114] ont permis de caractériser plus finement l'état du silane à la surface : un groupement Ethoxy hydrolysé est engagé dans une liaison covalente avec la silice, les deux autres réagissant par polycondensation.

Un agent de couplage : le TESPT (Figure 2.8)

L'agent de couplage utilisé dans cette étude est le Bis[(TriEthoxysilyl)Propyl]Tetrasulfide, ou TESPT, aussi commercialisé sous le nom de Si69. Il s'agit d'une molécule symétrique présentant 2 pieds TriEthoxySilane, qui vont réagir à la surface de la silice comme décrit précédemment. La tête possède x atomes de soufre ($x=4$ en moyenne) susceptibles d'établir des liaisons covalentes avec un carbone insaturé d'une chaîne de SBR. Son mode d'action consiste donc en une réaction de greffage (Figure 2.9), et une réaction de couplage (Figure 2.10).

La figure 2.10 n'est également qu'une représentation schématique de la réaction de couplage : des études par RMN ont montré que la liaison Soufre-Soufre rompue n'est pas systématiquement la liaison centrale (celle entre le 2^{ème} et le 3^{ème} Soufre).

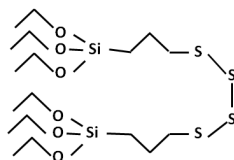


FIGURE 2.8: TESPT

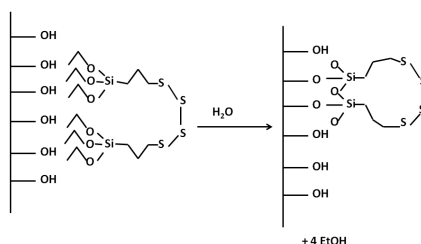


FIGURE 2.9: Greffage du TESPT [114]

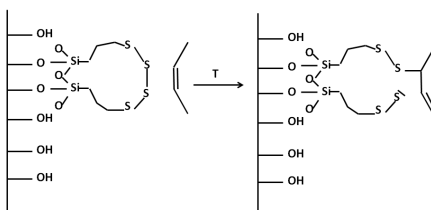


FIGURE 2.10: Couplage matrice-silice

Les considérations sur la réactivité du pied TriEthoxySilane vis à vis de la silice sont hors du cadre de notre étude. Retenons seulement que les interactions charge-matrice induites par l'OCTEO et le TESPT sont de types très différents. Nous attendons donc des différences importantes dans la dispersion finale en fonction du type d'agent.

2.2.2 Systèmes modèles

2.2.2.1 La charge

La charge utilisée dans les systèmes modèles est une silice de type Ludox, fournie par Aldrich. Elle se présente sous forme de nanosphères en suspension colloïdale dans l'eau. Nous travaillons avec la Ludox LS-30, qui présente une surface spécifique de 215m²/g ([115]).

Ces nanosphères en dispersion se caractérisent par Diffusion de Neutrons Petits Angles (DNPA) et sont modélisables par le facteur de forme d'une sphère dure, convolué par une fonction de polydispersité. En milieu dilué, l'intensité diffusée par ces nanosphères s'écrit :

$$I(q) \propto \frac{N}{V} \int_0^\infty P_{Sphere}(q; R) R^3 L(R; R_0; \sigma) dR \quad (2.1)$$

N étant le nombre d'objets diffusants, et V le volume sondé.

$P_{Sphere}(q; R)$ est le facteur de forme d'une sphère de rayon R, donné par (2.2) :

$$P_{Sphere}(q; R) = \left(\frac{3(\sin(qR) - (qR)\cos(qR))}{(qR)^3} \right)^2 \quad (2.2)$$

$L(R; R_0; \sigma)$ est la fonction de polydispersité. Celle que nous utilisons est la distribution log-normale ((2.3)) :

$$L(R; R_0; \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}R\sigma} \exp\left(\frac{-(\ln(R/R_0))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.3)$$

Les Ludox LS ont ainsi été caractérisées par N.Jouault : la figure 2.11 en rappelle les résultats. Fournie par Aldrich en suspension dans l'eau, les nanoparticules sont transférées par évaporation dans le DiMéthylAcétamide (DMAc). Elles sont maintenues dans un état bien dispersé à l'issue de ce transfert, comme le montre la superposition des spectres rouge et bleu sur la figure 2.11 à gauche. En suspension dans le DMAc, on peut les modéliser par le facteur de forme d'une sphère polydisperse avec les caractéristiques suivantes : $R=74 \text{ \AA}$, $\sigma = 0,16$ (Figure 2.11 à droite).

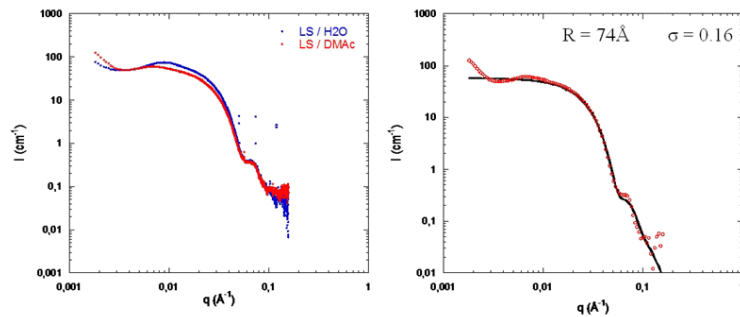


FIGURE 2.11: Caractérisation de la Ludox LS par DNPA

2.2.2.2 La synthèse par voie de solution

Les systèmes modèles sont préparés par voie de solution. La synthèse par voie de solution nécessite un solvant répondant à deux conditions. Ce doit être un bon solvant du polymère, et un solvant dispersant des charges.

Tous les bons solvants du SBR référencés [116] (toluène, THF, cyclohexane parmi les plus connus) sont pour la plupart apolaires et peu dispersants. Les charges de silice en suspension colloïdale s'y agrègent spontanément. N.Jouault et C.Chevigny ont utilisé le DMAc comme solvant dispersant des LS, et comme bon solvant du PS à température ambiante. Nous avons donc choisi ce solvant pour dissoudre le SBR.

Ce choix n'est pas anodin, car il impose des conditions de température élevée.

- Pendant la phase de mélange parce-que le SBR ne se dissout dans le DMAc qu'à haute température : nous faisons cette dissolution à 130 ° C.
- Pendant la phase d'évaporation parce-que le DMAc est un solvant peu volatil, son point d'ébullition étant à 167 ° C.

Or, les monomères butadiène sont sensibles à l'oxydation. Malgré la présence dans le fondu d'antioxydants (Figure 2.3), nous devons limiter les sources d'oxydation : limiter les temps d'exposition à haute température, et saturer les milieux en gaz inerte. Nous travaillons sous flux d'azote.

La préparation de la solution de LS avec agent est inspirée du protocole de greffage de Chloé Chevigny [117] et est résumée dans la figure 2.12.

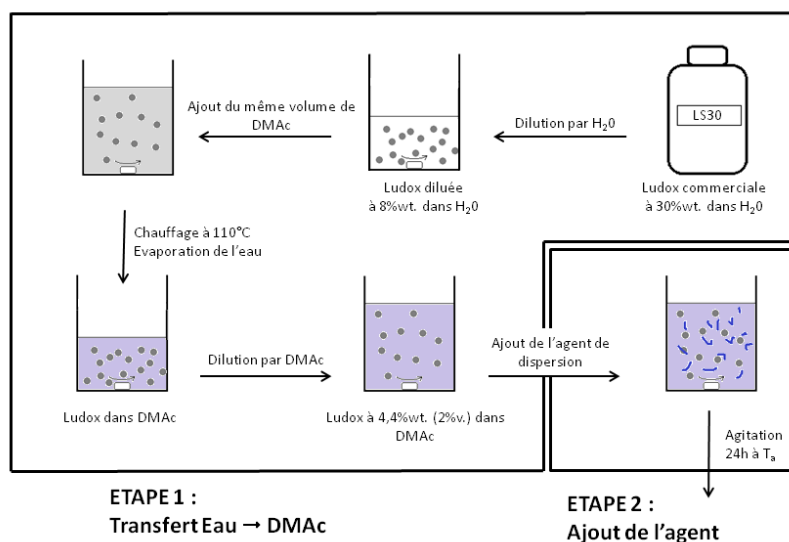


FIGURE 2.12: Préparation de la solution LS avec agent (OCTEO ou TESPT)

La synthèse des systèmes modèles sous forme de film est résumée dans la figure 2.13. Le SBR est dissous à 10%v. dans le DMAc à 130 °C. La solution de LS y est ensuite introduite. Après mélange/homogénéisation, le mélange est mis à évaporer dans une étuve à 130 °C, pendant 4h, dans des moules en téflon de volume ($\pi * 2,5^2 * 1$)cm³ pour obtenir des films d'environ 1mm d'épaisseur, avec circulation d'azote pour éviter l'oxydation.

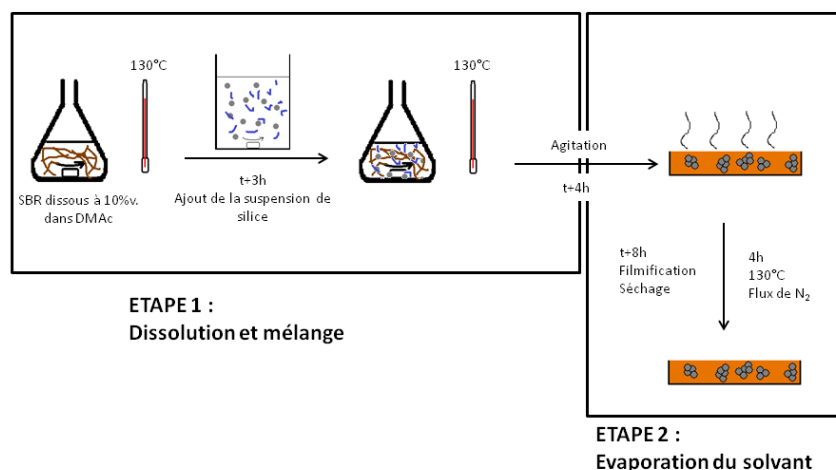


FIGURE 2.13: Synthèse des nanocomposites modèles

La SEC sur la figure 2.14 montre que, pour une masse initiale $M_n = 140\,000$ g/mol la distribution de taille de chaîne est modifiée à l'issue de ce protocole, même si l'indice de polydispersité reste faible (il passe de 1,15 à 1,47). Nous en verrons les conséquences sur les propriétés mécaniques dans le chapitre 4.

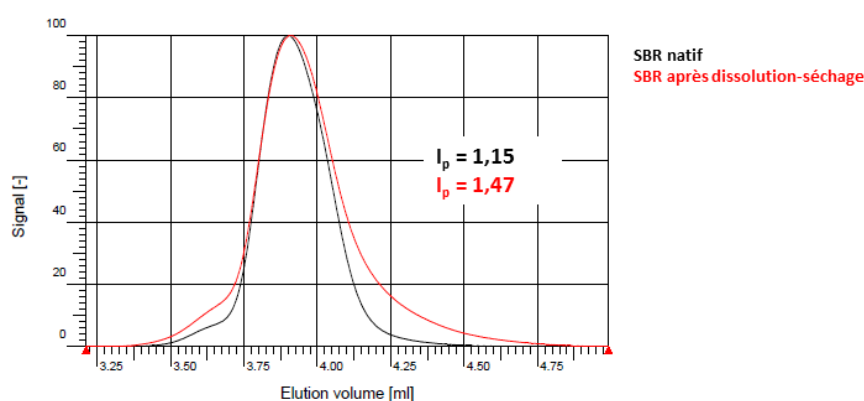


FIGURE 2.14: SEC du SBR natif et du SBR après le protocole de la figure 2.13 : influence du protocole de préparation en solution sur la distribution de taille des chaînes

2.2.3 Systèmes industriels

2.2.3.1 La charge

La silice utilisée dans les pneumatiques MICHELIN est une silice de précipitation développée par Rhodia. La gamme Zeosil est issue de la génération de silices dites hautement dispersibles, spécialement développée pour le renforcement des caoutchoucs [118].

D'un point de vue industriel, elle présente un grand intérêt pour son haut pouvoir renforçant des élastomères. Elle présente une structure multi-échelle, beaucoup plus complexe que la Ludox caractérisée plus haut.

2.2.3.1.1 Synthèse de la silice de précipitation (Figure 2.15 et 2.16)

La figure 2.15 résume les étapes de la synthèse de la silice de précipitation [119].

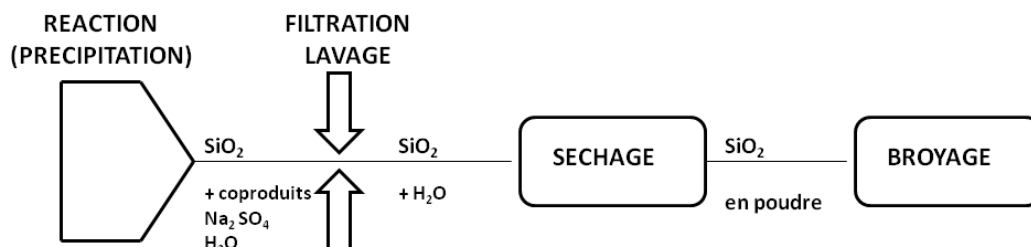


FIGURE 2.15: Les trois étapes principales de la synthèse de la silice de précipitation [119]

La première étape du processus est la réaction de précipitation, détaillée sur la figure 2.16, qui détermine la morphologie de la silice.

La silice de précipitation est fabriquée par hydrolyse-condensation-précipitation de silicate de sodium en milieu liquide. L'addition d'acide sulfurique conduit par hydrolyse à la formation d'acide silicique, $\text{Si}(\text{OH})_4$, qui par auto-condensation puis nucléation va conduire à la naissance de particules colloïdales. La morphologie finale de la silice (finesse et hauteur de la structure : figure 2.16, en bas à droite) est le résultat d'une compétition entre les mécanismes de croissance par condensation, et d'agrégation par coagulation. Ces mécanismes sont régis par les conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, force ionique). Les silices de précipitation sont synthétisées en favorisant d'abord la croissance (en milieu basique) puis l'agrégation (par basculement du pH ou ajout de sel). La première caractéristique favorisant le pouvoir renforçant de ce type de silice est une surface spécifique élevée : typiquement entre 100 et 200 m^2/g . Elle est obtenue en favorisant des structures fines (particules colloïdales petites) et élevées (agrégats de faible compacité).

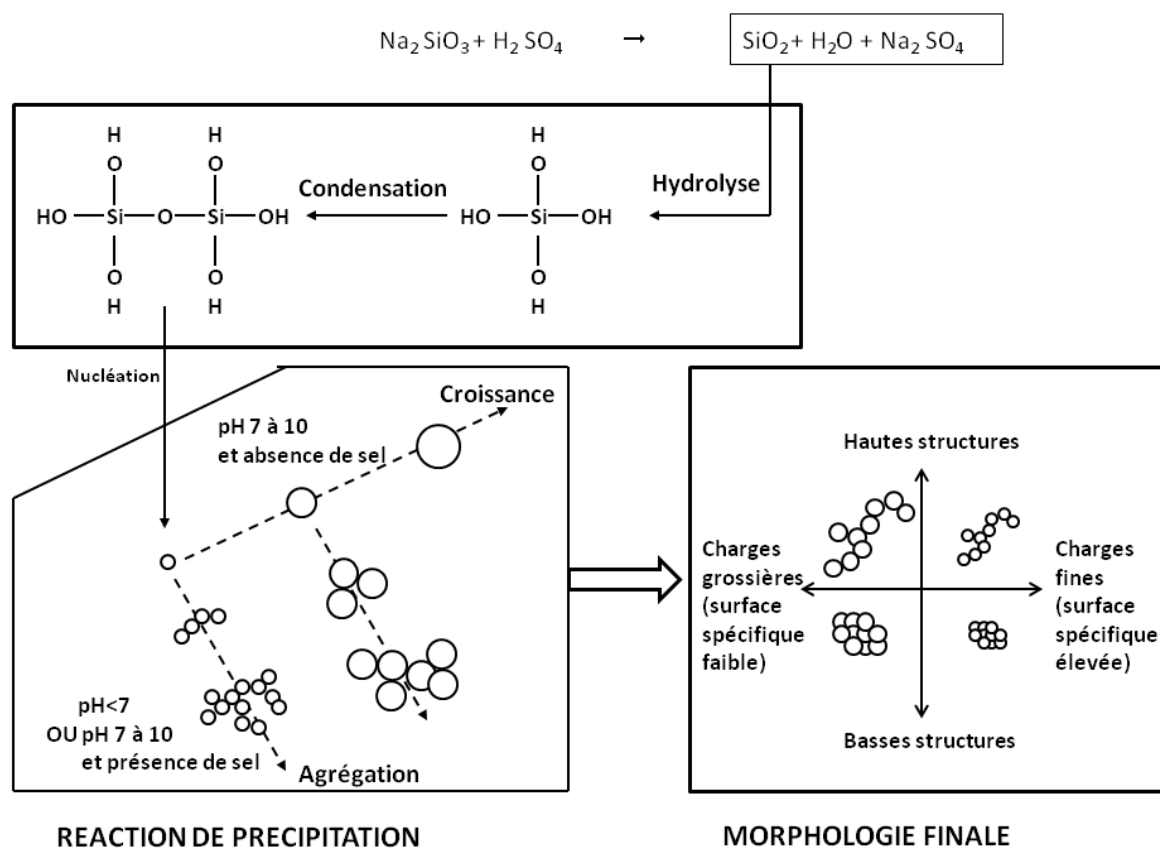


FIGURE 2.16: La réaction de précipitation, étape déterminante de la morphologie finale de la silice

L'étape suivante est celle de filtration séchage, au cours de laquelle sont éliminés les coproduits de la précipitation : les sels (sulfate de sodium) et la majorité de l'eau. Comme expliqué dans la partie 2.2.1.2, la présence d'eau à la surface est un frein à la bonne dispersion. Cette étape de séchage est donc capitale pour maintenir le pouvoir renforçant élevé.

Pour finir, la silice séchée peut être broyée de diverses manières afin de réduire la taille des agglomérats formés pendant le processus de séchage.

En résumé, les silices dites hautement dispersibles se caractérisent par une surface spécifique élevée, une très faible teneur en eau, et une structure à l'échelle micrométrique facilement destructible par action mécanique.

2.2.3.1.2 Structure de la silice de précipitation (Figure 2.17)

La silice utilisée dans notre étude est la **ZeoSil1165MP**. Sa surface spécifique est évaluée à $160\text{m}^2/\text{g}$. Résultat du procédé de synthèse, elle présente une structure multi-échelle, composées de particules élémentaires, d'agrégats et d'agglomérats (Figure 2.17).

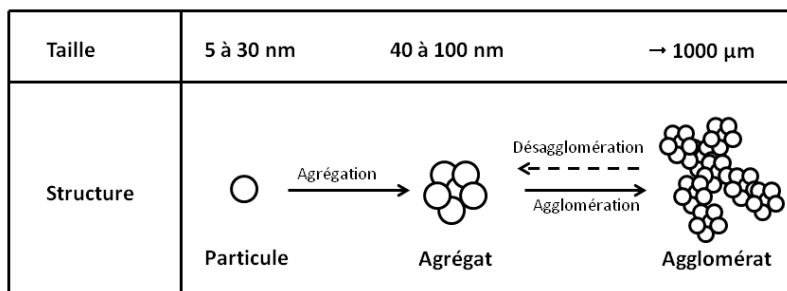


FIGURE 2.17: Structure multi-échelle de la silice de précipitation [118]

La caractérisation par DXPA de cette silice à l'état de poudre sur ruban adhésif (Figure 2.18) montre cette structure multi-échelle sur plus de 3 décades de longueur. Les deux ruptures de pente à $2,5 \cdot 10^{-2}$ et $7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ correspondent à deux changements dans le mode d'organisation.

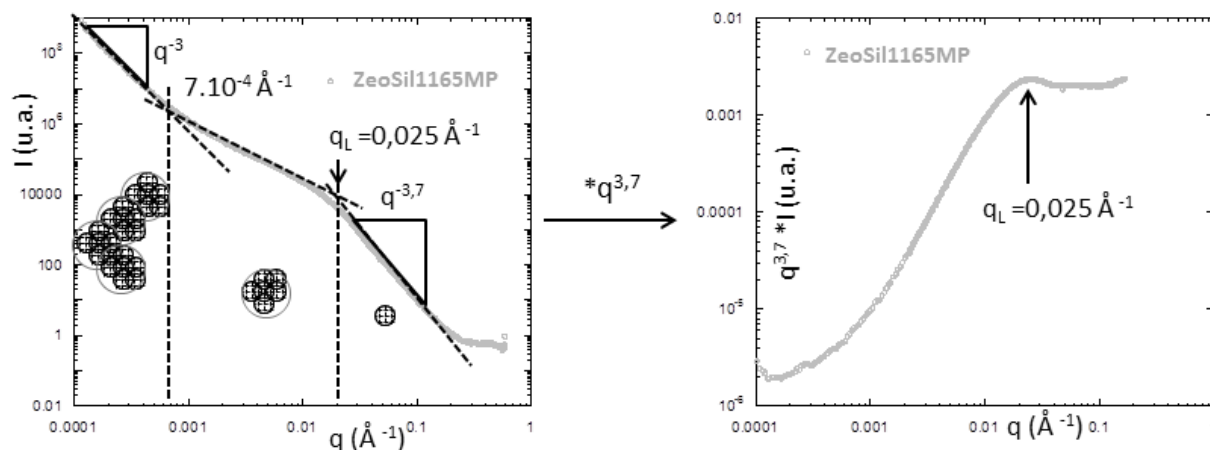


FIGURE 2.18: Spectre DXPA de la Zeosil 1165MP (ligne ID02, ESRF)

Le domaine $q > 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ correspond à la diffusion de la particule élémentaire. Dans ce domaine, l'intensité décroît en $q^{-3,7}$. Ce comportement est illustré dans la représentation $q^{3,7} \cdot I(q)$ (Figure 2.18 à droite) où la décroissance en $q^{-3,7}$ devient un plateau, limité à gauche par $q_L = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Cet exposant 3,7, inférieur à l'exposant 4 caractéristique d'une interface sphérique nette, montre que la "particule élémentaire" n'est pas la nanosphère aux interfaces nettes, couramment schématisée comme dans la figure 2.17.

Cette particule élémentaire présente ou bien une large distribution en taille, ou bien une certaine microporosité. Dans cette deuxième hypothèse, l'exposant 3,7 représente une dimension fractale de surface. La DXPA apporte ici une information supplémentaire sur la structure à petite échelle, par rapport à la représentation schématique de la figure 2.17. Une caractérisation à plus petite échelle (plus grands q) permettrait une définition plus précise de la "particule élémentaire" réelle.

Le domaine $7 \cdot 10^{-4} < q < 2,5 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$ correspond au domaine des agrégats, formés par l'agrégation des particules élémentaires. Celles-ci sont liées entre elles par des liaisons fortes : liaisons hydrogène (entre groupements silanols), voire liaisons covalentes ("fusion" de plusieurs particules élémentaires lors de la synthèse). La force de ces liaisons les rend peu réversibles sous contrainte mécanique.

Le domaine $q < 7 \cdot 10^{-4}$ correspond au domaine des plus grandes structures : les agglomérats, issus de l'agrégation des agrégats. A l'échelle de ces agglomérats, les liaisons entre agrégats (de type liaisons hydrogènes) sont plus fragiles. La synthèse par voie de malaxage consiste en premier lieu à réduire ces agglomérats en agrégats par contrainte mécanique. Les agents de dispersion, décrits dans la partie 2.2.1.3, doivent favoriser cette désagglomération en réduisant la force de ces liaisons inter-agrégat.

2.2.3.2 La synthèse par voie de malaxage

Le malaxage s'effectue dans un mélangeur interne de type Haake, constitué d'une chambre de malaxage thermo-régulée munie d'un obturateur à piston et de 2 rotors contra-rotatifs de design complexe (Figure 2.19).

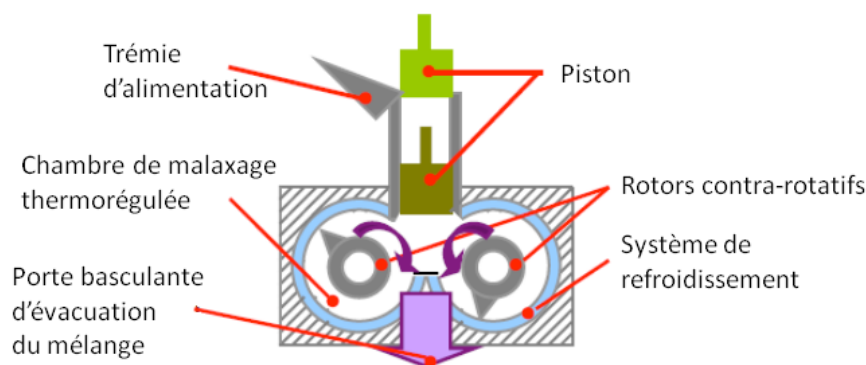


FIGURE 2.19: Schéma de principe d'un mélangeur interne

La figure 2.20 résume les étapes d'un cycle typique de malaxage. Les ingrédients du mélange sont introduits par étapes dans la chambre de malaxage à température fixée. La mise en mouvement des rotors induit des contraintes de cisaillement qui vont permettre de réduire les agglomérats en agrégats de taille la plus petite possible, et de distribuer de façon homogène les ingrédients du mélange. Dans le cas de la silice, il faut effectuer en 2 fois l'introduction de la charge, et l'introduire en même temps que les agents de dispersion. Le piston obturateur maintenu en position basse permet de tasser le mélange et de maintenir la matière dans le champ des rotors.

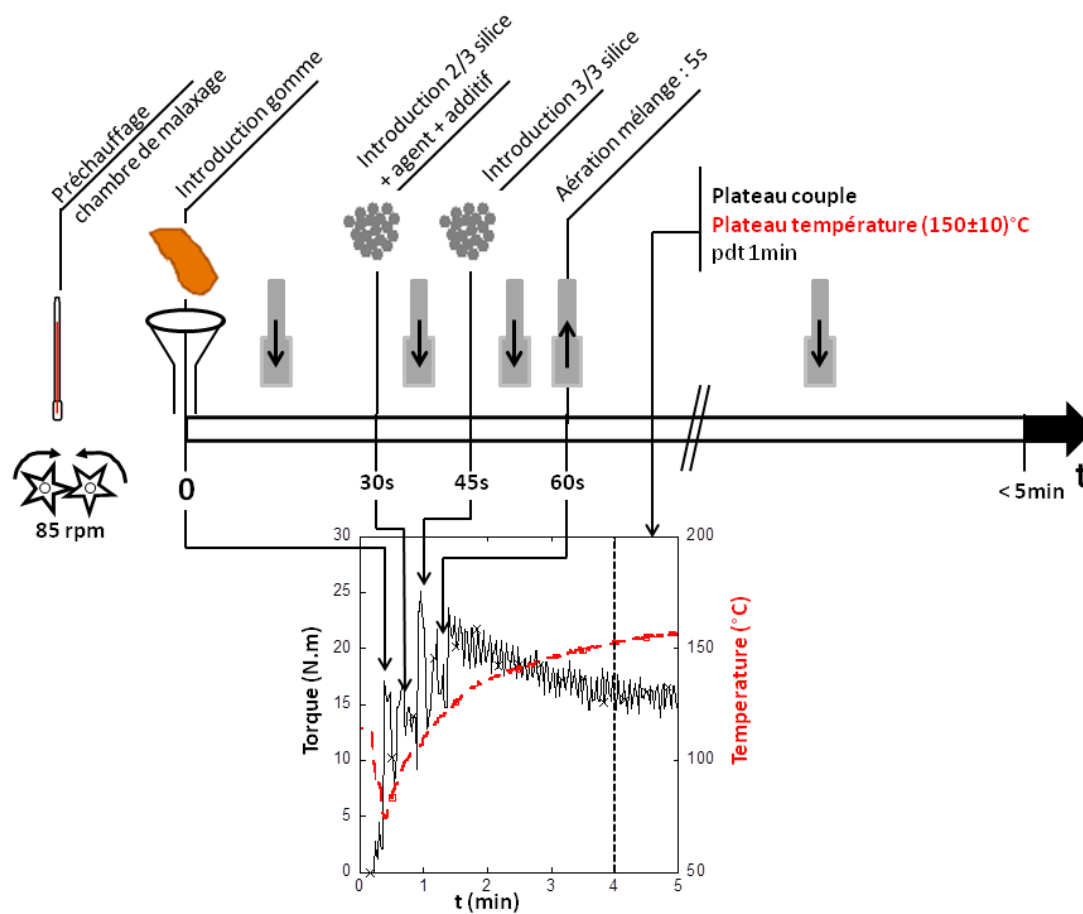


FIGURE 2.20: Synthèse par voie de malaxage : étapes de mélangeage et histoire thermomécanique associée

Dans ce protocole, la vitesse de rotation des rotors et la température de la chambre de malaxage sont fixées à des valeurs prévues pour éviter une surchauffe du mélange qui conduirait à sa dégradation thermique.

2.3 Dispersion dans les systèmes modèles

2.3.1 Définition des systèmes

La surface spécifique de la Ludox-LS30 dispersée est annoncée à $215\text{m}^2/\text{g}$ ([115]).

Pour les systèmes modèles, nous définissons une condition de dispersion par le type d'agent et sa densité nominale de groupements TEOS par nm^2 de silice. Nous étudions la dispersion pour trois fractions de silice correspondant à un état du système dilué (4,7%), concentré (9,1%), et à la limite de démixtion (16,7%).

Le tableau 2.2 résume l'ensemble des dispersions qui seront étudiées dans cette partie.

Type de silice	Agent O=OCTEO T=TESPT	Quantité nominale d'agent x=x groupement TEOS nominal/ nm^2 SiO_2	Fraction de silice %v.
LS	O	1	4,7% 9,1% 16,7%
	T	1	4,7% 9,1% 16,7%
	O	2	4,7% 9,1% 16,7%
	T	2	9,1%

TABLE 2.2: Composition des systèmes modèles étudiés

2.3.2 Caractérisation par DXPA

2.3.2.1 Généralités sur nos systèmes

Grâce au contraste électronique existant entre le SBR et la silice, les dispersions ont été caractérisées par Diffusion de Rayons X aux Petits Angles. Cette technique est expliquée en détail dans l'annexe A. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne ID02 à l'ESRF et sur la ligne SWING à SOLEIL. L'intensité diffusée par le réseau de silice peut s'écrire sous la forme :

$$I_{SiO_2}(q) = K * P(q) * S(q) \quad (2.4)$$

K étant une constante de proportionnalité dépendante de l'intensité du faisceau incident, et du contraste électronique,

P(q) est le facteur de forme de l'objet diffusant,

S(q) est le facteur de structure, contenant l'information sur les corrélations spatiales entre objets et leurs interactions.

L'intensité diffusée par un nanocomposite est la somme de la contribution des phases, pondérées par leurs fractions volumiques :

$$I_{NanoComposite} = \phi_{SiO_2} * I_{SiO_2} + (1 - \phi_{SiO_2}) * I_{Matrice} \quad (2.5)$$

La figure 2.21 présente les intensités diffusées par la matrice et des systèmes de fraction de silice variable.

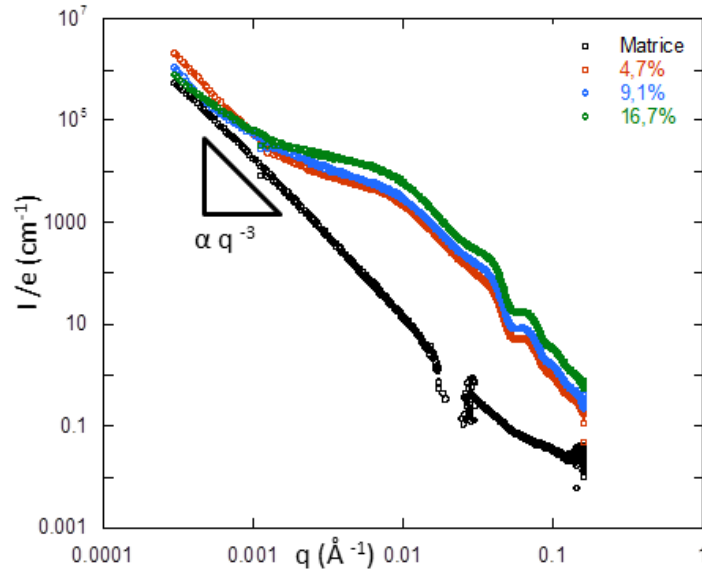


FIGURE 2.21: Spectres DXPA de la matrice pure (en noir) et de systèmes modèles chargés (en couleur). Réalisés sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL.

Le spectre de la matrice pure (en noir sur la figure 2.21) présente une remontée en q^{-3} , ce qui détecte l'existence d'une source de contraste électronique pour des objets de ces tailles correspondantes (typiquement entre 0.01 et 1 microns). Nous n'en connaissons pas l'origine : il peut s'agir de la diffusion d'objets type microvoids ou additifs (antioxydants), de la microstructure du copolymère (présence de zones localement plus riches en polystyrène ou en polybutadiène)... Dans la suite, cette remontée sera considérée comme intrinsèque à la matrice polymère pour tous les échantillons, et nous ne chercherons pas à davantage à l'expliquer. Pour les échantillons chargés en silice (en rouge, bleu et vert sur la figure 2.21), la silice est clairement la principale source de contraste électronique avec la matrice, sauf aux petits angles ; nous retrouvons à grands angles l'oscillation du facteur de forme de la Ludox décrite précédemment.

L'intensité diffusée par le réseau de silice s'obtient après soustraction de la contribution de la matrice. Et en particulier de la remontée aux petits angles : ce faisant, nous faisons l'hypothèse assez forte que les objets qui en sont à l'origine sont identiques en présence ou en l'absence de silice. Ceci n'impactera donc que le signal aux très petits angles. Puis la normalisation par la fraction de silice permet de comparer les réseaux de silice pour différentes fractions volumiques.

$$I_{SiO_2} = \frac{1}{\phi_{SiO_2}} * [I_{NanoComposite} - (1 - \phi_{SiO_2}) * I_{Matrice}] \quad (2.6)$$

La figure 2.22 présente pour exemple, en représentation $\frac{I}{\phi_{SiO_2}}$, l'intensité diffusée par le réseau de silice pour différentes fractions volumiques, après le traitement décrit par l'équation (2.6). Le facteur de forme de la Ludox LS est superposé en noir.

Aux grandes valeurs de q , les courbes se superposent parfaitement traduisant la bonne normalisation des spectres par l'épaisseur de l'échantillon et la fraction volumique en silice. Cette représentation permet de visualiser les différences dans la dispersion aux petites valeurs de q , c'est à dire les différences de morphologie d'objets et les corrélations entre ces objets à grande échelle, en fonction de la fraction de silice.

Dans la suite, nous adoptons cette représentation $\frac{I}{\phi_{SiO_2}}$ pour analyser nos dispersions.

2.3.2.2 Analyses qualitatives

Dans ce qui suit, nous présentons l'évolution de la dispersion avec la fraction de silice pour différentes conditions de dispersion (type et quantité d'agent). De premières analyses qualitatives des spectres sont déjà riches en information.

2.3.2.2.1 La série LS-O1 (Figure 2.22)

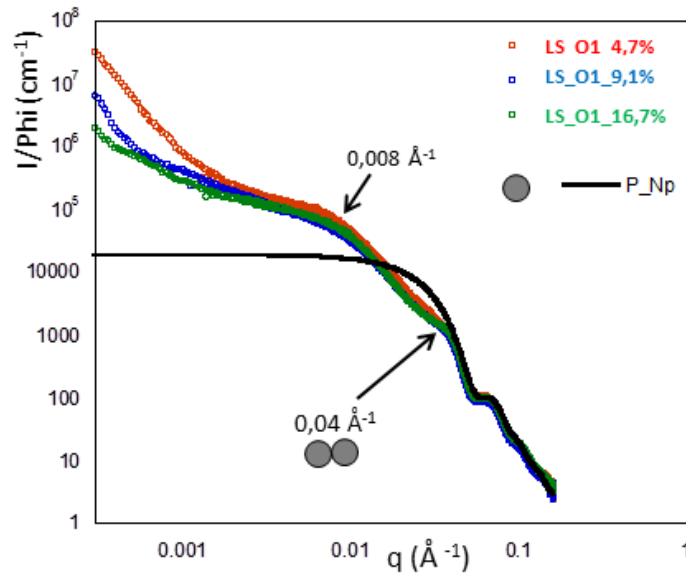


FIGURE 2.22: Caractérisation DXPA de la série LS-O1

Pour les grandes valeurs de q ($q > 0,04 \text{ Å}^{-1}$), l'intensité diffusée correspond au facteur de forme de la nanosphère. On retrouve la décroissance en q^{-4} , caractéristique de l'interface sphérique nette entre la charge et la matrice, et l'oscillation du facteur de forme de la sphère à $q = 0,06 \text{ Å}^{-1}$.

Les spectres se différencient du facteur de forme de la silice à $q = 0,04 \text{ Å}^{-1}$. L'épaule-ment visible à $q = 0,04 \text{ Å}^{-1}$, indépendant de la fraction de silice, correspond à une distance dans l'espace réel de $d = \frac{2\pi}{0,04} = 157 \text{ Å}$, proche de la valeur $2 \times 76 = 152 \text{ Å}$, qui est la distance entre deux nanoparticules au contact. Cet épaulement, suivi d'une remontée du signal au-dessus du facteur de forme de la nanoparticule, est caractéristique d'une agrégation des nanoparticules.

Une deuxième rupture de pente est visible à $q = 0,008 \text{ Å}^{-1}$, suivie d'une remontée vers les petits angles. Celle-ci traduit un changement dans le mode d'agrégation. Le signal à $q > 0,008 \text{ Å}^{-1}$ correspond à la diffusion d'un **agrégat primaire**. La superposition des spectres jusqu'à $0,008 \text{ Å}^{-1}$ montre que cet agrégat primaire est de structure indépendante de la fraction de silice. Puis, pour $q < 0,008 \text{ Å}^{-1}$, la remontée du signal s'interprète comme

un deuxième niveau d'agrégation : les agrégats primaires s'agrègent à leur tour pour former un **agrégat secondaire**.

A $q < 0,001 \text{ \AA}^{-1}$, la forte remontée de l'intensité traduit la présence de grands objets compacts, dont la quantité décroît avec la concentration.

2.3.2.2.2 La série LS-T1 (Figure 2.23)

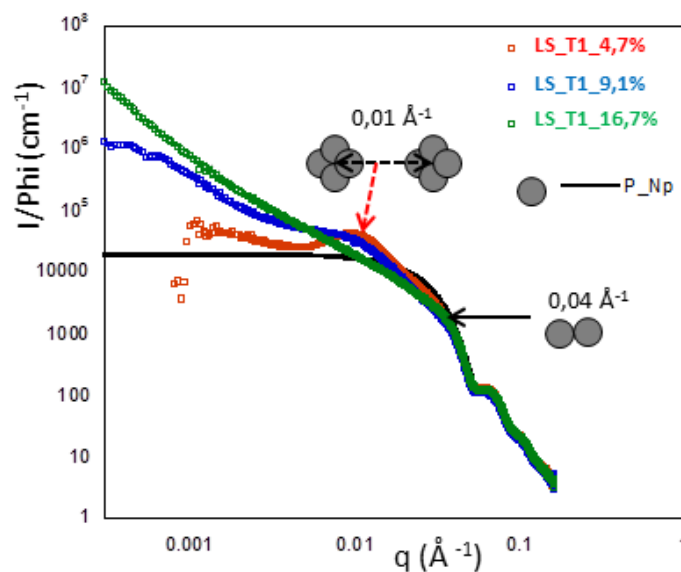


FIGURE 2.23: Caractérisation DXPA de la série LS-T1

Nous retrouvons comme précédemment des structures agrégées, mais avec des différences par rapport à la **série LS-O1**. A faible concentration (4,7%), le spectre présente un pic à $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$, caractéristique d'une forte corrélation entre agrégats de silice. La position de ce pic permet de définir une distance de corrélation inter-agrégat dans l'espace réel, de l'ordre de $\frac{2\pi}{0,01} = 630 \text{ \AA}$. L'absence de remontée vers les petits angles traduit une taille finie d'agrégat et l'absence d'agrégation secondaire contrairement à la **série LS-O1**. Pour les concentrations supérieures, l'intensité remonte vers les faibles valeurs de q , traduisant une forte agrégation. A 9,1%, le pic d'interaction entre agrégats primaires est encore visible sous la forme d'un épaulement : on distingue encore deux niveaux d'agrégation, avec une distance typique de corrélation inter-agrégat définie par la position du pic. A 16,7%, le système est très agrégé et ramifié à toute échelle, au point qu'on ne distingue plus la structure à deux niveaux.

2.3.2.2.3 La série LS-O2 (Figure 2.24)

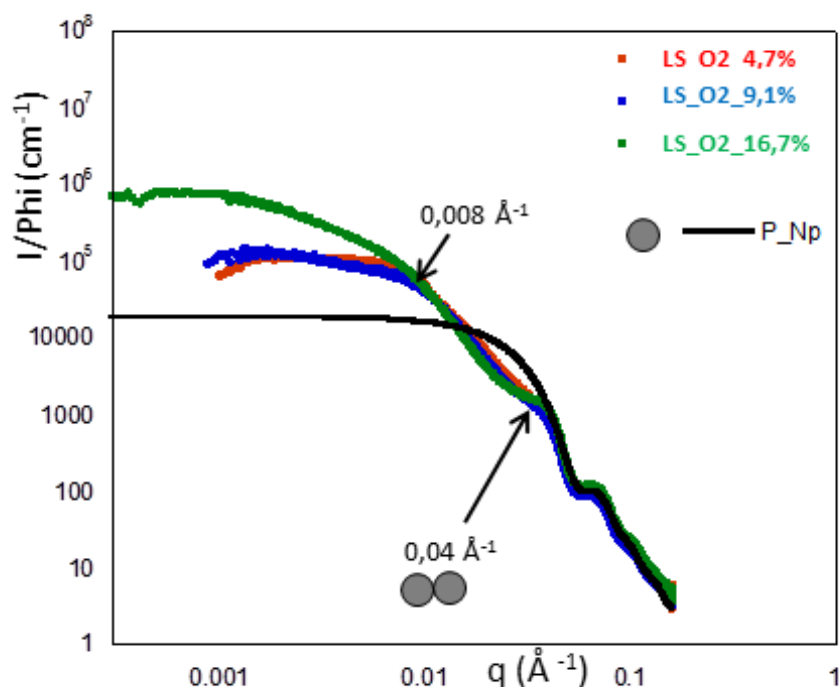


FIGURE 2.24: Caractérisation DXPA de la série LS-O2

Comme pour la **série LS-O1**, la superposition des signaux aux grands angles jusqu'à la rupture de pente à $q=0,008 \text{ \AA}^{-1}$ montre l'existence d'un agrégat primaire, de structure indépendante de la fraction de silice. A 4,7% et 9,1%, cette rupture de pente est suivie d'un plateau aux petits angles : les agrégats primaires restent à l'état individuel. A 16,7%, nous retrouvons une structure d'agrégat secondaire formée à partir de cet agrégat primaire. Mais contrairement à la **série LS-O1**, nous voyons la taille finie de cet agrégat secondaire, grâce au plateau à petits angles. Nous verrons plus loin comment extraire cette taille.

Une simple comparaison des faisceaux 2.22 et 2.24 vient de montrer l'effet de la quantité d'OCTEO sur la structure à grande échelle. Sur la figure 2.25, on visualise directement l'effet de la quantité d'OCTEO sur le premier niveau d'agrégation. La superposition des spectres pour $q > 0,008 \text{ \AA}^{-1}$ montre que l'agrégat primaire est indépendant de la quantité d'OCTEO.

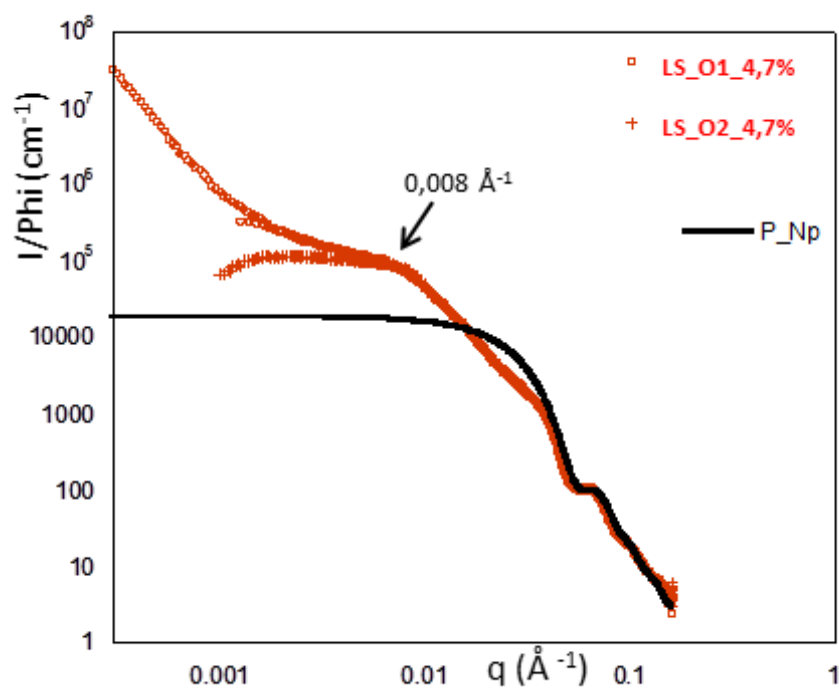


FIGURE 2.25: Effet de la quantité d'OCTEO sur la structure de l'agrégat primaire

2.3.2.2.4 La série LS-T2 (Figure 2.26)

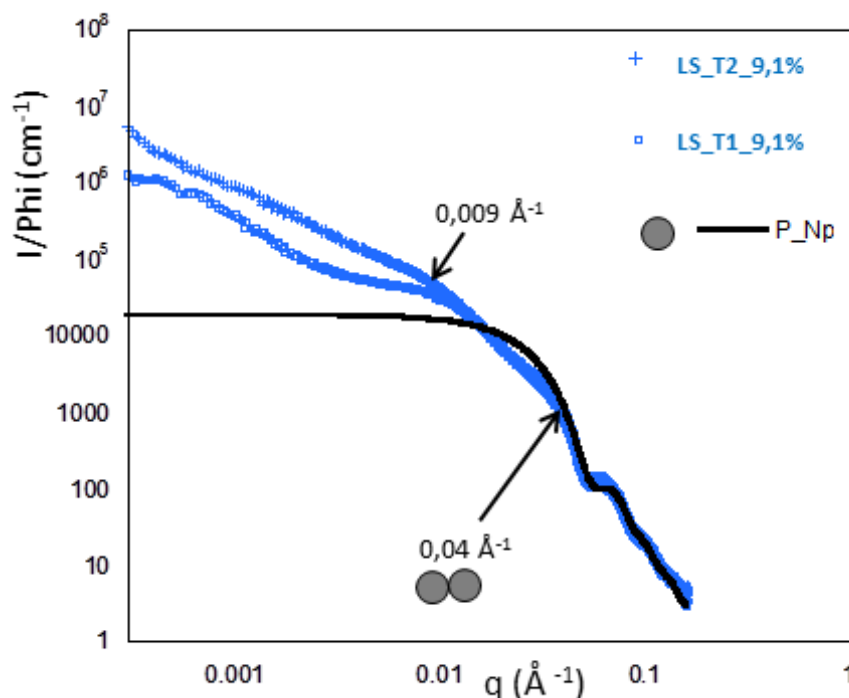


FIGURE 2.26: Effet de la quantité de TESPT

Pour cette série, nous ne disposons que d'un seul point de concentration (9,1%). Nous proposons simplement une comparaison avec l'échantillon homologue avec une quantité nominale de TESPT. On retrouve à $0,009 \text{ \AA}^{-1}$ une rupture de pente caractéristique d'une agrégation à deux niveaux. La superposition des spectres pour $q > 0,009 \text{ \AA}^{-1}$ montre que l'agrégat primaire est identique, indépendante de la quantité nominale de TESPT. A $q = 0,009 \text{ \AA}^{-1}$, le pic d'interaction bien visible pour le système LS-T1-9,1% est fortement réduit dans le système LS-T2-9,1% : l'agrégat est plus banché et les corrélations spatiales entre agrégats primaires sont moins visibles le long des branches que dans un agrégat moins branché et plus compact.

2.3.2.2.5 Résumé

Ces premières analyses par simple lecture et comparaison des spectres nous permettent déjà de décrire finement nos systèmes, et de mettre en évidence des effets du type et de la quantité d'agent.

1) Mode d'agrégation

Quelle que soit la condition de dispersion (type et quantité d'agent), les nanoparticules s'organisent systématiquement en structures agrégées. Ceci est une conséquence du mode de préparation, pour laquelle nous proposerons une explication plus précise à la fin de cette partie (cf. 2.3.4). Tous ces systèmes présentent un même mode d'agrégation à deux niveaux : les nanoparticules LS s'agrègent en agrégats primaires de taille finie, susceptibles de s'agréger à leur tour au-delà d'une certaine fraction critique pour former un agrégat secondaire.

2) Echelle de l'agrégat primaire

– Corrélations inter-agrégat :

Comparés aux systèmes avec OCTEO, les systèmes avec TESPT se caractérisent par de fortes corrélations entre agrégats primaires, dès les faibles concentrations (pic d'interaction à 4,7%). Ces interactions semblent réduites lorsqu'on augmente la quantité de TESPT.

– Morphologie d'agrégat primaire :

A cause des interactions entre agrégats primaires présentes dans les systèmes avec TESPT, les facteurs de forme des agrégats primaires n'y sont pas directement accessibles. Il n'est pas possible de comparer les agrégats primaires entre les systèmes avec OCTEO et ceux avec TESPT. Une modélisation plus fine sera nécessaire (cf. 2.3.2.3). Mais nous avons déjà pu conclure sur deux points :

- Cet agrégat primaire est indépendant de la fraction de silice dans les systèmes LS-O1 et LS-O2.
- Cet agrégat primaire est indépendant de la quantité d'agent.

3) Echelle de l'agrégat secondaire

Ce niveau d'agrégation est le plus sensible aux conditions de dispersion.

- Pour une même quantité d'agent (1 quantité nominale), le seuil de percolation est plus élevé avec TESPT qu'avec OCTEO.
- Quand on double la quantité d'OCTEO, le seuil de percolation est décalé vers les hautes fractions, et nous pouvons voir une taille finie d'agrégat secondaire.

Maintenant, pour pouvoir comparer les agrégats primaires entre OCTEO et TESPT, nous proposons de prendre en compte les facteurs de structure, par une approche de modélisation quantitative développée dans la partie suivante (2.3.2.3).

2.3.2.3 Analyses quantitatives

L'intérêt d'une approche quantitative est double. Elle doit d'abord nous aider à découpler les facteurs de structure S des facteurs de forme P , afin de conclure sur la différence de morphologie des agrégats primaires entre les systèmes TESPT et OCTEO. De façon générale, nous allons pouvoir corroborer par des informations quantitatives les tendances établies dans la partie précédente. Enfin, ces données structurales seront exploitées dans le chapitre 6 pour des corrélations structure/mécanique.

Comme nous l'avons vu précédemment, nos systèmes présentent généralement des structures très agrégées. Les agrégats secondaires ont le plus souvent des tailles supérieures à la taille maximale observée ($\approx 300\text{nm}$); ils ne sont donc pas précisément caractérisables en termes de taille et de fraction volumique.

Nous avons donc choisi de nous focaliser sur la structure d'agrégat primaire. Pour chaque condition de dispersion, nous modélisons avec précision la morphologie de l'agrégat primaire et les corrélations inter-agrégat. A partir de là, nous allons suivre l'évolution de l'agrégation secondaire, dont nous avons vu qu'elle est la plus variable avec la fraction de silice et la condition d'agent.

2.3.2.3.1 Morphologie d'agrégat primaire : facteur de forme P_{Agg1}

L'agrégat primaire est caractérisé par un nombre d'agrégation N_{Agg1} (nombre de nanoparticules constitutives) et une dimension fractale D_f .

Nous modélisons le facteur de forme de cet agrégat par la fonction analytique suivante (2.7) [120] :

$$P_{Agg1}(q; R) = N_{Agg1} q^{-D_f} \frac{\int_0^\infty P_{Sphere}(q; R) R^3 L(R; R_0; \sigma) dR}{\int_0^\infty R^3 L(R; R_0; \sigma) dR} \quad (2.7)$$

$(R_0; \sigma) = (74\text{\AA}; 0,16)$ sont les caractéristiques morphologiques de la Ludox LS (cf. figure 2.11). La donnée de N_{Agg1} et D_f nous permettent de définir deux caractéristiques morphologiques de l'agrégat :

- Son rayon : $R_{Agg1} = R_0 * N_{Agg1}^{1/D_f}$
- Sa compacité : $\kappa = N_{Agg1}^{1-3/D_f}$

A l'intérieur de cet agrégat primaire, les nanoparticules sont en interaction, à l'origine de l'épaulement à $q_{c2} = \frac{2\pi}{2R_0} = 0,04\text{\AA}^{-1}$. Comme il n'existe pas de modélisation simple de ces interactions intra-agrégat, nous faisons le choix de négliger ces interactions. En conséquence, nos modélisations ne rendent pas compte de l'épaulement et du trou de corrélation à gauche de q_{c2} . Malgré cette approximation, ce modèle va nous permettre de visualiser comment évolue la morphologie des agrégats primaires.

2.3.2.3.2 Interactions inter-agrégats : facteur de structure S_{Inter}

Nous notons $S_{Inter}(q)$ le facteur de structure rendant compte des corrélations entre ces agrégats primaires.

Ce facteur de structure inter-agrégat est défini de la façon suivante :

$$S_{Inter} = \frac{(I/\phi_{SiO_2})_{Exp}}{(P_{Agg1})_{Fit}} \quad (2.8)$$

Une fois P_{Agg1} correctement modélisé, le facteur de structure S_{Inter} présente les caractéristiques suivantes, visibles sur la figure 2.27, colonne de droite :

- Pour $q \geq q_{c2}=0,04\text{\AA}^{-1}$, $S_{Inter} = 1$ puisque l'intensité diffusée correspond au facteur de forme P_{NP} de la Ludox.
- Juste à gauche de q_{c2} , S_{Inter} présente un trou de corrélation. Celui-ci provient du fait que nous avons choisi de négliger les interactions intra-agrégat (nanoparticules au contact).
- A gauche de ce trou de corrélation, S_{Inter} présente un pic, dont la position q_{Inter} permet de définir la distance de corrélation inter-agrégat, c'est-à-dire la distance entre centres de masse des agrégats : $d_{Inter} = \frac{2\pi}{q_{Inter}}$.

Nous pourrions quantifier le degré d'interpénétration des agrégats primaires avec la grandeur $I = \frac{d_{Inter}}{2R_{Agg1}}$. $I \leq 1$ traduira une interpénétration.

2.3.2.3.3 Résultats de la modélisation

La figure 2.27 représente, dans la colonne de gauche, les spectres expérimentaux et la meilleure modélisation des agrégats primaires. Dans la colonne de droite figure le calcul du facteur de structure inter-agrégats S_{Inter} . Le tableau 2.3 résume les paramètres de modélisation des agrégats primaires et les distances de corrélations obtenues de S_{Inter} .

Système	N_{Agg1}	D_f	$\Rightarrow (R_{Agg1} ; \kappa)$	$d_{Inter} \text{ (nm)}$	$\Rightarrow I = \frac{d_{Inter}}{2R_{Agg1}}$
LS-O1	4,7%	6	1,6	65	1,33
	9,1%	6	1,6 (24,5nm ; 0,21)	55	1,12
	16,7%	6	1,6	55	1,12
LS-T1	4,7%	2,5	1,4	48	1,56
	9,1%	2,5	1,4 (15,4nm ; 0,35)	42	1,36
	16,7%	2,5	1,4	30	0,97
LS-O2	4,7%	6	1,6	65	1,18
	9,1%	6	1,6 (24,5nm ; 0,21)	65	1,18
	16,7%	6	1,6	85	1,67
LS-T2	9,1%	2,5	1,4 (15,4nm ; 0,35)	45	1,46

TABLE 2.3: Paramètres de modélisation des systèmes modèles et distances de corrélation

Nous pouvons résumer ainsi l'évolution des dispersions :

1. **L'agrégat primaire** a une morphologie (nombre d'agrégation N_{Agg1} et dimension fractale D_f) fixée par le type d'agent, indépendamment de la quantité d'agent et de la fraction de silice ϕ_{SiO_2} . Remarquons que ces nombres d'agrégation sont finalement faibles, ce qui rend très discutable la notion de dimension fractale pour de telles structures. Les valeurs absolues de ces dimensions fractales ne peuvent donc pas être directement commentées. Mais la donnée de N_{Agg1} et de D_f permet de définir et comparer les taille R_{Agg1} et compacité κ d'agrégats primaires. Celui-ci est plus petit et compact avec TESPT qu'avec OCTEO.
2. **L'agrégation secondaire**, caractérisée par le degré d'interpénétration I des agrégats primaires, est très variable avec les trois paramètres expérimentaux. De façon générale, les agrégats primaires ne s'interpénètrent jamais (facteur $I > 1$).

Une spécificité remarquable de la série LS-O2 est que les agrégats primaires tendent à s'éloigner quand la fraction de silice augmente, tandis que dans les deux autres séries LS-O1 et LS-T1, ils tendent à se rapprocher.

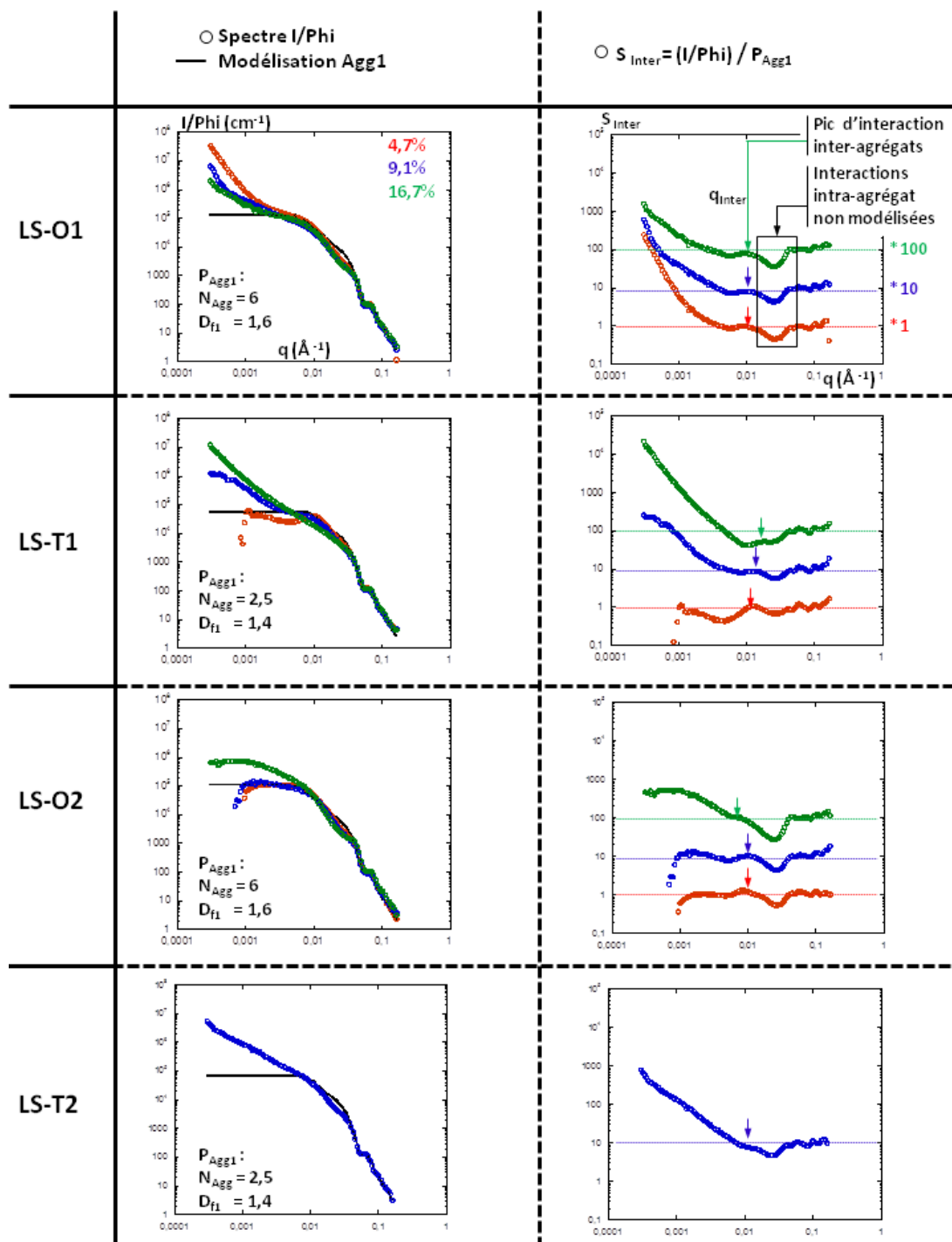


FIGURE 2.27: Modélisation de l'agrégat primaire dans les systèmes modèles. A gauche, spectres I/ϕ_{SiO_2} et modélisations de l'agrégat primaire. A droite, facteur de structure inter-agrégat primaire S_{Inter} .

2.3.3 Caractérisation par MET

L'ensemble des caractérisations par MET ont été effectuées au Centre de Technologie Michelin, sous la direction de Christophe Degrandcourt. Le protocole de préparation des échantillons, ainsi que le principe de la technique sont développés dans l'annexe B. Nous présentons sur la figure 2.28, pour quelques systèmes, les images en champ le plus proche ($\approx 1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) afin de visualiser les agrégats et leur corrélations spatiales.

Commençons d'abord par un rappel sur les volumes typiques sondés.

Pour ces clichés de MET, l'épaisseur de coupe est d'environ 50nm. Déjà, cette taille correspond typiquement à 2 ou 3 rayons d'agrégat primaire ; ainsi, la (non) connectivité des zones sombres correspond bien à la (non) connectivité des agrégats primaires dans ce même plan de coupe. Ensuite, cela correspond, ici en champ proche, à un volume sondé de l'ordre de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \times 50\text{nm} = 5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^3$.

Dans une expérience de DXPA, la taille typique du faisceau de Rayons X étant de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, le volume sondé est de l'ordre de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 1\text{mm} = 10^7 \mu\text{m}^3$, soit environ 10^8 plus important qu'en MET.

Avec ces considérations, on mesure beaucoup mieux l'importance du traitement statistique de clichés MET qui serait nécessaire pour extrapoler une information structurale quantitative à l'échelle du volume sondé en DXPA. Il faut donc clairement considérer ici la MET comme une technique complémentaire qui va permettre de vérifier la pertinence des informations quantitatives extraites de la DXPA.

Comme l'a montré la DXPA, on peut individualiser des agrégats primaires pour les systèmes LS-O2-4,7% et LS-T1-4,7%. Les tailles et les distances inter-agrégat trouvées par modélisation (≈ 30 et 50 nm de diamètre) sont compatibles avec celles observables sur ces clichés. Dans ce cas précis, la confrontation semble satisfaisante.

Toutefois, dans le cas de l'échantillon LS-T1-4,7%, la force des interactions traduites par le maximum très prononcé en DXPA, n'est pas retrouvée sur le cliché MET, où la distribution des distances paraît plus large. De ce point de vue, et conformément aux considérations faites ci-dessus, ce cliché ne peut pas être considéré comme complètement représentatif de la structure sondée en DXPA.

Dans le système LS-O2-9,1%, on voit se former un chemin continu de silice, traduisant un début de percolation d'agrégats primaires à l'échelle du micromètre. La DXPA a également suggéré ce début de percolation d'agrégats primaires, avec une légère remontée aux petits angles. L'accord DXPA - MET est donc correct ici aussi.

La différence entre les systèmes LS-O2-9,1% et LS-T2-9,1% est remarquable. Dans le système LS-T2-9,1%, on ne peut plus distinguer les deux niveaux d'agrégation ; mais la présence moins importante de zones sous-concentrées par rapport au système LS-O2-9,1% confirme que le réseau d'agrégats secondaires est plus dense.

Enfin, dans le système LS-O2-16,7%, nous voyons s'amplifier la percolation d'agrégats primaires amorcée dans le système LS-O2-9,1%. Mais contrairement à ce qu'a montré la DXPA, nous ne voyons ni la taille finie de l'agrégat secondaire, ni l'augmentation des distances de corrélation par rapport à LS-O2-9,1%. Ce cliché également n'est représentatif que de la structure aux petites échelles telle que sondée en DXPA.

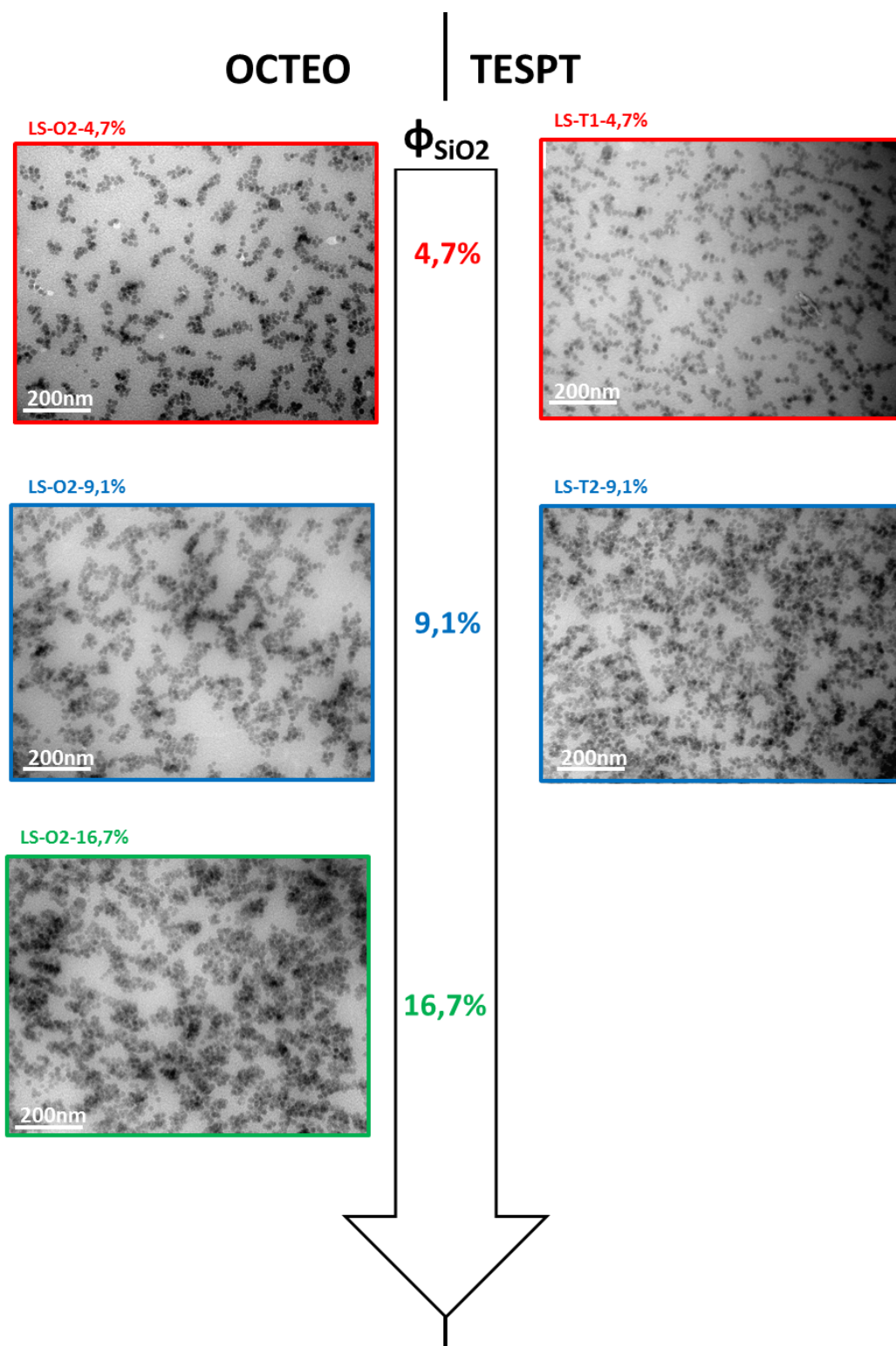


FIGURE 2.28: Images MET en champ proche de quelques systèmes modèles

2.3.4 Conclusion sur les systèmes modèles

1. Les systèmes modèles présentent **des structures agrégées**.

Dans la littérature [14–16, 32], cette agrégation est discutée comme le résultat d’une compétition entre la cinétique d’évaporation et les interactions attractives inter-nanoparticules.

Grâce à notre étude, nous pouvons proposer un élargissement de ces explications. A cinétique d’évaporation inchangée, nous pouvons discuter de l’agrégation selon **l’importance relative des interactions charge-matrice et des interactions inter-charges**, modulée par le type et la quantité d’agent.

2. De façon générale, les dispersions présentent **deux niveaux d’agrégation**.

L’agrégat primaire est indépendant de la fraction de silice et est fixé par le type d’agent : il est plus petit et compact avec TESPT qu’avec OCTEO. Cette agrégation primaire est sensible au type d’agent, mais pas à sa quantité, ce qui suggère que les surfaces des nanoparticules sont saturées en groupements TEOS dès 1 quantité nominale (1TEOS/nm²). Ces agrégats primaires étant plus petits avec TESPT, pour une même fraction de silice, ils sont corrélés à plus faible distance.

L’agrégat secondaire est le plus sensible aux conditions de dispersion. Une règle générale existe cependant : au sein de cet agrégat secondaire, les agrégats primaires ne s’interpénètrent jamais.

Le seuil de recouvrement des agrégats primaires que l’on peut évaluer (et qui n’est pas atteint) est plus bas avec TESPT qu’avec OCTEO.

D’autre part, doubler la quantité d’OCTEO conduit à une augmentation du seuil de percolation des agrégats primaires, et à leur éloignement à fraction de silice croissante.

Nous n’avons pas effectué de suivi cinétique de l’agrégation. Toutefois, nous pouvons proposer un scénario d’agrégation, illustré par la figure 2.29, permettant d’expliquer ces différences.

Parmi les mécanismes d’agrégation de nanoparticules figure celui de la *Diffusion-Limited Aggregation*, ou DLA ([121]). Ce mécanisme est caractéristique de nanoparticules élémentaires décrivant des trajectoires de *marches aléatoires* sous l’effet de l’agitation brownienne. Les modèles de DLA permettent de prédire la cinétique d’agrégation de nanoparticules, qui s’agrègent sous l’effet d’un potentiel d’interaction attractif de portée limitée. Les nanoparticules diffusent, et à terme se rencontrent.

Dans le mécanisme de DLA, la cinétique d’agrégation est limitée par le temps que prend la particule ou l’agrégat pour diffuser dans le milieu vers une autre particule ou un autre

agrégat. La dimension fractale de l'agrégat résultant est proche de 1,7 (marche aléatoire avec volume exclu).

Bien que la notion de dimension fractale soit discutable pour nos agrégats primaires en raison de leurs faibles nombres d'agrégation, les valeurs de dimensions fractales obtenues par nos modélisations (1,6 et 1,4) sont compatibles avec un tel mécanisme.

Dans notre proposition de mécanisme, nous supposons que les deux niveaux d'agrégation correspondent à deux phases consécutives.

L'agrégation primaire a lieu dans une première phase, à un stade précoce de l'évaporation. Durant cette première phase, le coefficient d'auto-diffusion d'une particule est proportionnel à $\frac{1}{\eta(t) \cdot R_H}$, où $\eta(t)$ est la viscosité du milieu, croissante avec le temps puisque le solvant est évaporé, et R_H le rayon hydrodynamique de la particule. A viscosités η identiques au début de l'évaporation, les plus fortes interactions particule-matrice induites par le TESPT confèrent à la nanoparticule un rayon hydrodynamique R_H plus élevé, donc un coefficient d'auto-diffusion plus faible, donc une moindre probabilité de rencontre entre nanoparticules (Figure 2.29, Ligne 1). Ce mécanisme de DLA permet ainsi d'expliquer pourquoi le nombre d'agrégation N_{Agg1} est plus faible avec TESPT qu'avec OCTEO (Figure 2.29, Ligne 2).

Lorsque la viscosité croissante avec le temps atteint une valeur critique, les particules élémentaires ne peuvent plus diffuser et la morphologie de l'agrégat primaire est figée (Figure 2.29, Ligne 3).

L'agrégation secondaire a lieu dans un second stade. La comparaison en fonction du type d'agent est beaucoup plus délicate.

D'une part, il est difficile de comparer le rayon hydrodynamique effectif R_H de l'agrégat avec OCTEO (agrégat plus grand et en faible interaction avec les chaînes) et celui de l'agrégat avec TESPT (agrégat plus petit mais en plus forte interaction avec les chaînes). D'autre part, le TESPT est susceptible de libérer des atomes de soufre qui peuvent induire du couplage entre chaînes. Il peut ainsi conduire à la formation d'une structure de type gel qui peut entre autre s'opposer à son propre dégonflement et ainsi ralentir l'évaporation. Cet effet est difficilement quantifiable.

Mais nous concevons qu'à viscosités identiques, les agrégats primaires ont une mobilité beaucoup plus faible avec le TESPT (Figure 2.29, Ligne 4), car ils sont potentiellement couplés aux chaînes. Ceci peut expliquer pourquoi les agrégats primaires restent bien individualisés dans le système LS-T1-4,7%, alors qu'ils s'agrègent dans le système LS-O1-4,7% (Figure 2.29, Ligne 5).

Concernant les effets spécifiques à la série LS-O2 - déplacement vers les hautes fractions de silice du seuil d'agrégation d'agrégats primaires et éloignement des agrégats primaires à fraction de silice croissante -, ils semblent cohérents avec une augmentation de l'écrantage des interactions attractives entre agrégats primaires lorsqu'on double la quantité d'OCTEO.

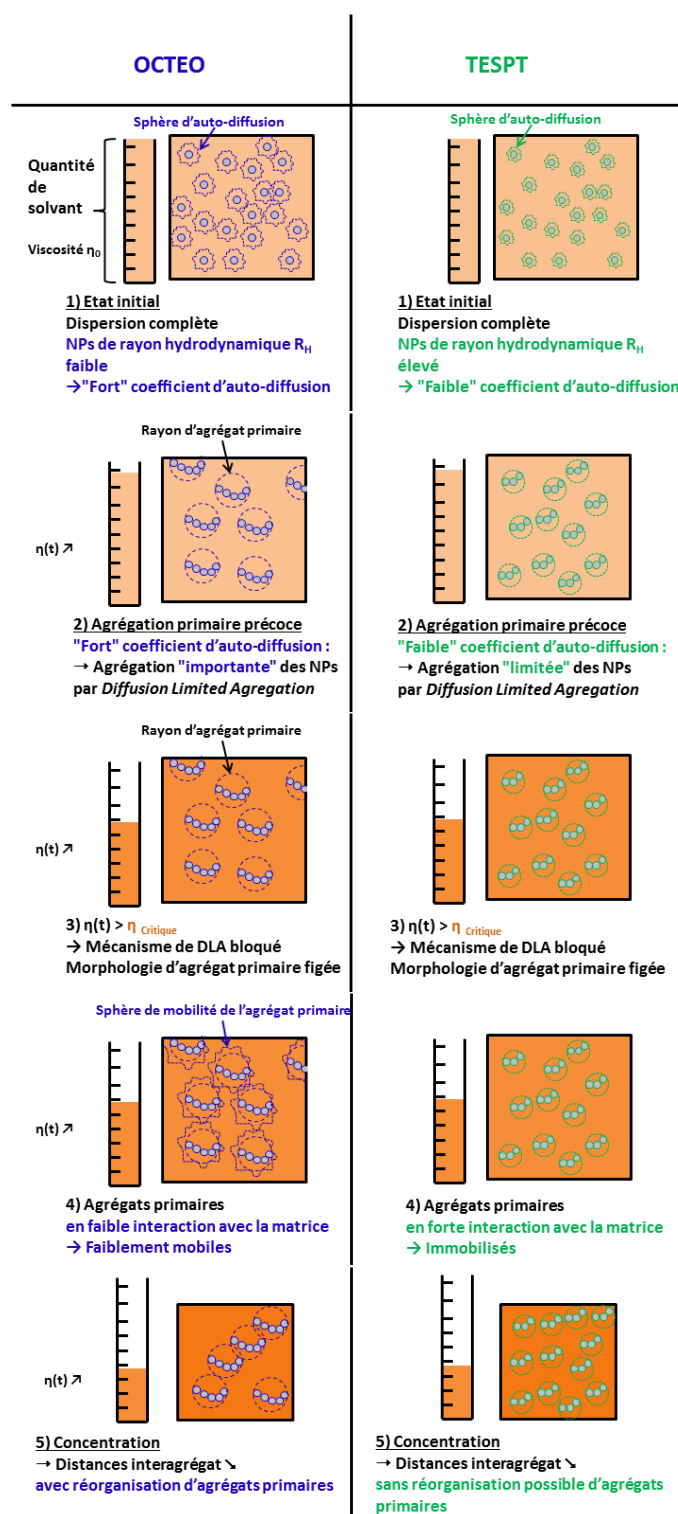


FIGURE 2.29: Proposition d'un scénario d'agrégation dans les systèmes modèles, en fonction de l'agent de dispersion

2.4 Dispersion dans les systèmes industriels

2.4.1 Définition des systèmes

Comme pour les systèmes modèles, nous allons étudier l'évolution de la dispersion en fonction de la fraction de silice, du type et de la quantité d'agent. Les conditions d'agent sont définies de façon différente par rapport aux systèmes modèles.

Dans les systèmes industriels, une quantité nominale d'agent est définie par $\frac{m_{Agent}}{m_{Silice}} = 8\%$. Calcul fait en prenant pour la ZeoSil1165MP la valeur de surface spécifique annoncée par Rhodia ($160\text{m}^2/\text{g}$), ce rapport correspond pour l'OCTEO comme pour le TESPT à 1 groupement TEOS/ nm^2 de silice.

Pour chaque condition d'agent, nous effectuons un balayage en quantité de silice entre une limite inférieure de reproductibilité et une limite supérieure de délitage du mélange. Les quantités de silice ont été mesurées par ATG après synthèse.

Le tableau 2.4 résume l'ensemble des dispersions qui seront étudiées dans cette partie.

Type de silice	Agent O=OCTEO T=TESPT	Quantité nominale d'agent $x = \frac{m_{Agent}}{m_{Silice}} / 0,08$	Fraction de silice %v.
M	O	1	8 à 20%
	T	1	
	O	2	
	T	2	

TABLE 2.4: Composition des systèmes industriels étudiés

La figure 2.30 présente les caractérisations DXPA des systèmes industriels réalisées sur la ligne ID02 à l'ESRF. Sur chaque faisceau $\frac{I}{\phi_{SiO_2}}$, nous suivons l'évolution de la dispersion avec la fraction de silice pour une condition particulière d'agent. Les représentations de Kratky ($q^2 * I / \phi_{SiO_2}$) en insert permettent d'exalter les différences à q intermédiaire.

Des comparaisons directes mettent déjà en évidence des invariances et des différences. Regardons successivement l'influence de ces trois paramètres expérimentaux.

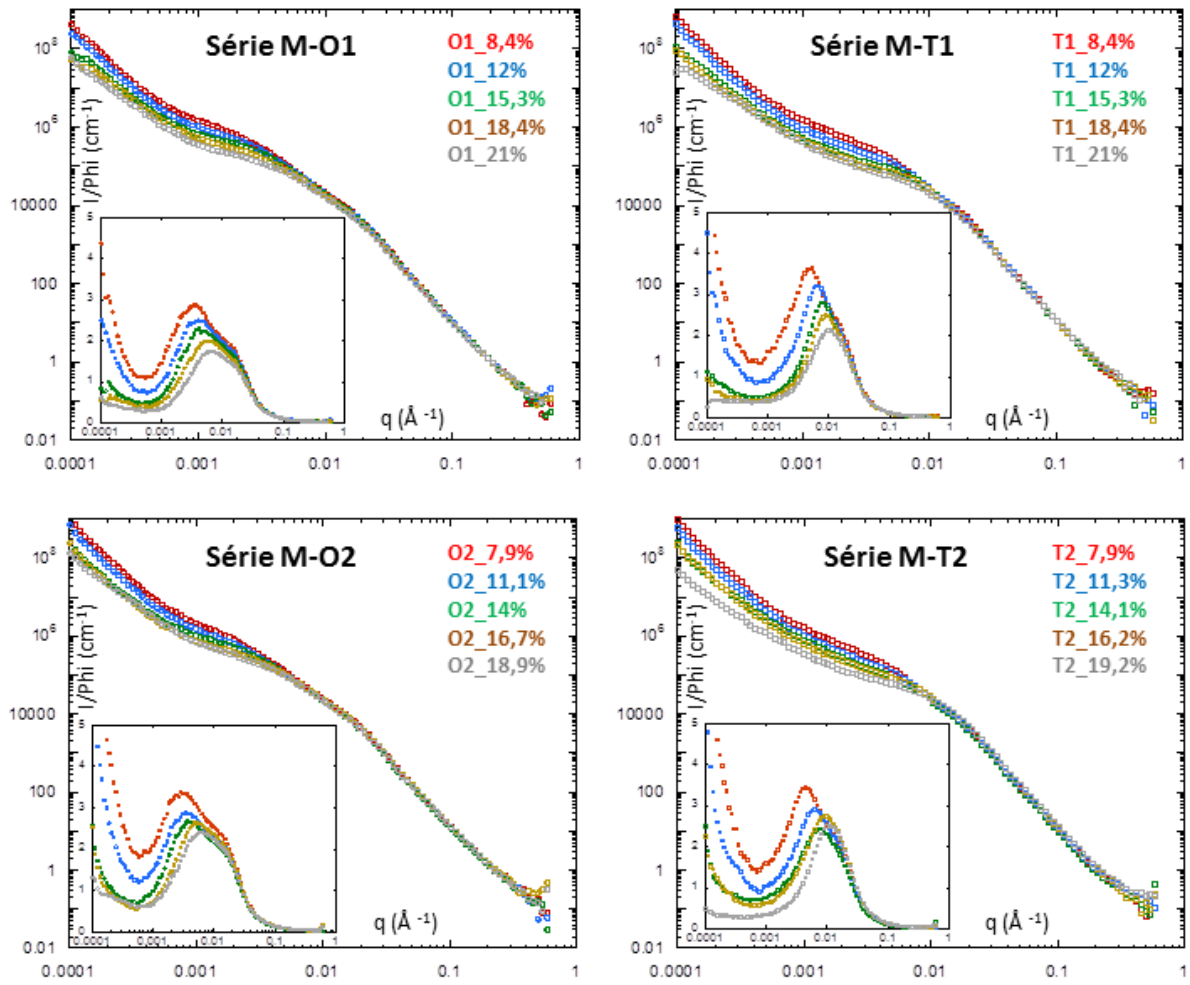


FIGURE 2.30: Caractérisation par DXPA des systèmes industriels sur la ligne ID02 (ESRF)

2.4.2 Caractérisation par DXPA

2.4.2.1 Evolution avec la fraction de silice

Sur la figure 2.31, nous illustrons l'effet de la fraction de silice ϕ_{SiO_2} sur la série M-O1. Toutes les observations que nous faisons ci-après sont également valables pour les autres conditions de dispersion (type et quantité d'agent). Nous pouvons mettre en évidence quelques comportements systématiques :

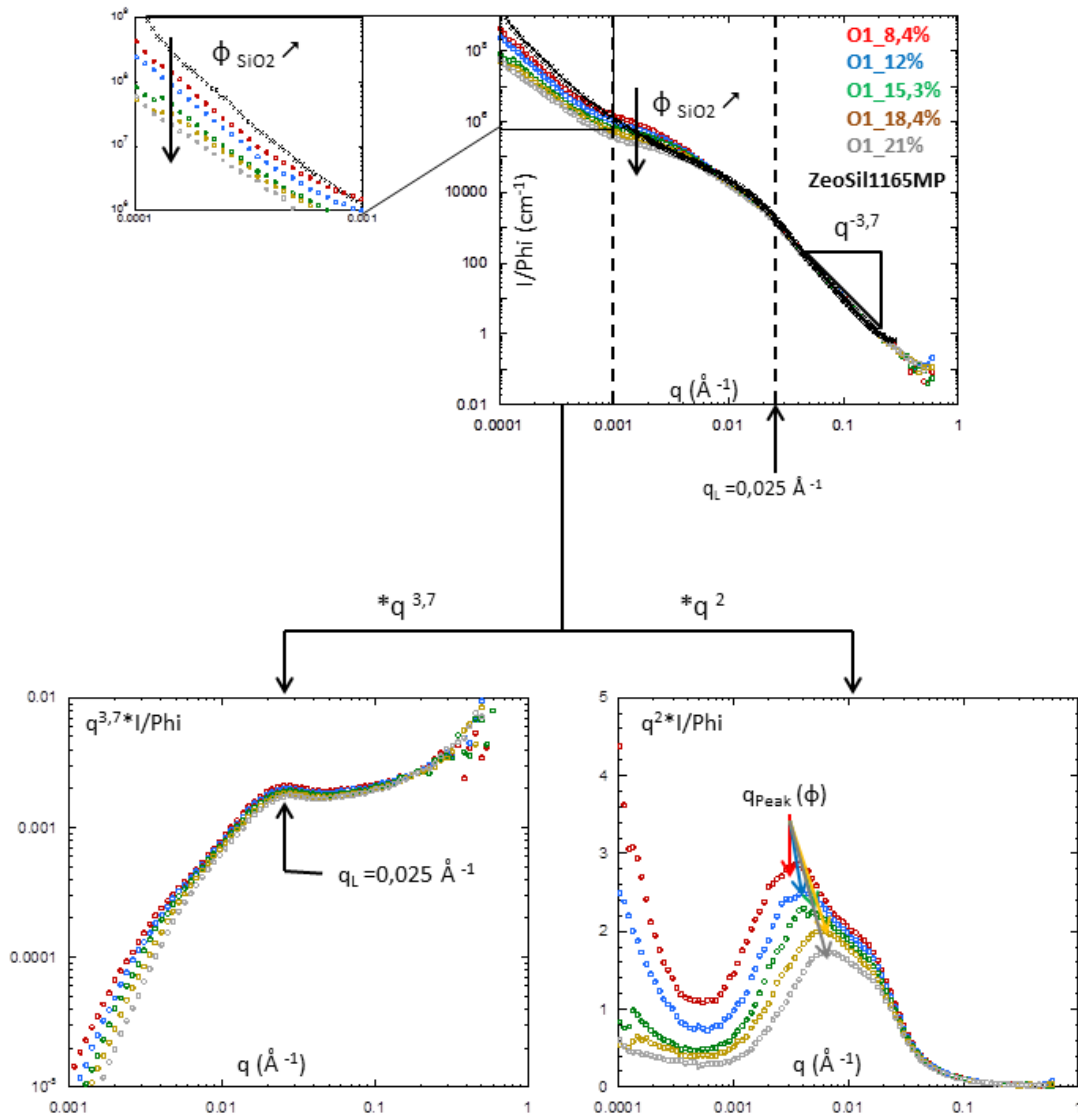


FIGURE 2.31: Influence de ϕ_{SiO_2} : en haut, représentation I/ϕ_{SiO_2} ; en bas à gauche, représentation $q^{3,7} * I/\phi_{SiO_2}$; en bas à droite, représentation de Kratky $q^2 * I/\phi_{SiO_2}$

1. Pour $q > q_L = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$, les spectres se superposent. Nous retrouvons le comportement à grand q de la ZeoSil1165MP pure décrit dans la partie 2.2.3.1. Dans ce domaine, l'intensité décroît en $q^{-3,7}$ (Figure 2.31 en haut). Ce comportement est illustré dans la représentation $q^{3,7} I / \phi_{SiO_2}$ (Figure 2.31 en bas à gauche) où la décroissance en $q^{-3,7}$ devient un plateau, et où la différenciation à q_L est exaltée. Ce domaine s'identifie à celui de la "particule élémentaire", mise en évidence dans la caractérisation par DXPA de la ZeoSil1165MP pure : celle-ci est rigoureusement insensible au malaxage.
2. Dans le domaine $q < q_L = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$, le signal I / ϕ_{SiO_2} à petits angles diminue lorsque la fraction de silice augmente.

L'abaissement du signal à petits angles à fraction de silice croissante peut avoir deux origines. Celles-ci sont schématisées sur la figure 2.32.

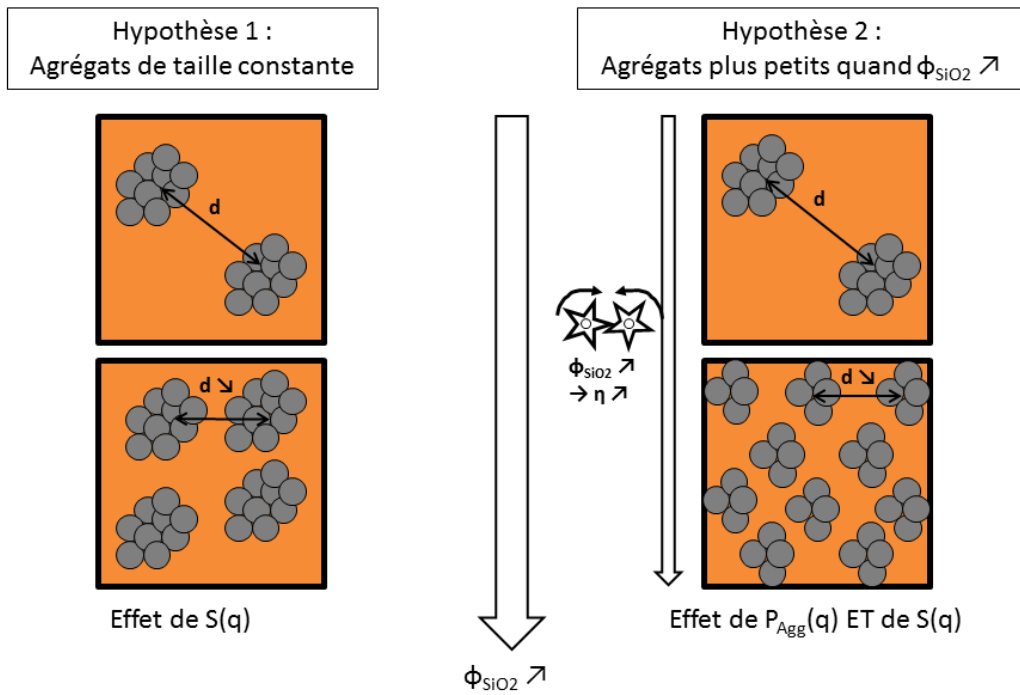


FIGURE 2.32: Deux origines possibles à l'abaissement du signal à petits angles

La charge est une silice de précipitation qui est désagglomérée par malaxage en unités structurales plus petites, les **agrégats**.

- La première hypothèse (Hypothèse 1 : figure 2.32 à gauche) consiste à supposer que ces agrégats sont de morphologie indépendante de la fraction de silice : leur taille en particulier reste constante avec ϕ_{SiO_2} . Concentrer le système conduit seulement à une augmentation des interactions répulsives entre ces agrégats, de plus en plus nombreux. L'augmentation des interactions répulsives inter-agrégat va dans le sens d'une diminution du signal à petits angles.

- La deuxième hypothèse (Hypothèse 2 : figure 2.32 à droite) consiste à supposer que la taille des agrégats évolue simultanément avec les interactions. Lors de la phase malaxage, la viscosité du milieu est d'autant plus élevée que la quantité de silice introduite dans la chambre de malaxage est élevée. Cette viscosité plus élevée peut conduire à un broyage plus efficace de la silice, c'est-à-dire à des agrégats plus petits en fin de malaxage. Concentrer le système conduirait donc, dans cette seconde hypothèse, et à une diminution de la taille des agrégats (ce que nous nommerons **Effet P**), et comme dans la première hypothèse, à une augmentation des interactions répulsives entre ces agrégats de plus en plus nombreux (ce que nous nommerons **Effet S**). La diminution de la taille d'agrégat et l'augmentation des interactions inter-agrégat vont toutes les deux dans le sens d'une diminution du signal à petits angles.

Une simple lecture des spectres ne permet pas de découpler ces deux effets, en particulier de voir une diminution de taille d'agrégat. Ceci fera l'objet des deux parties suivantes.

Une dernière caractéristique importante de la dispersion est visible sur la représentation de Kratky ($q^{2*} I / \phi_{SiO_2}$) (Figure 2.31 en bas, à droite). Celle-ci permet d'exalter un maximum local en q_{Peak} qui se déplace vers les grands q à fraction de silice croissante. Certains auteurs l'ont identifié comme une distance de corrélation inter-agrégat [122] qui diminue lorsque la concentration augmente. Nous y reviendrons dans la partie suivante.

3. Dans le domaine $q < 0,001 \text{ \AA}^{-1}$, le signal présente une remontée beaucoup plus rapide que dans le domaine de q intermédiaire, typiquement en q^{-3} (Figure 2.31 en haut, à gauche). Cette remontée est également présente dans le spectre de la ZeoSil1165MP : elle correspond aux structures de grande taille de type agglomérat, c'est-à-dire d'agrégats liés entre eux par des liaisons fragiles, mécaniquement réversibles. La persistance de cette remontée dans les systèmes composites montre qu'il reste systématiquement des agglomérats de ce type à l'issue du malaxage.

A partir de là, nous avons deux façons possibles de considérer cette structure à grande échelle.

- Comme le deuxième niveau d'organisation de la silice de précipitation : une certaine quantité d'agrégats qui n'ont pas été désagglomérés à l'issue du malaxage. Le signal à petits angles correspond alors à la multiplication du facteur de forme de l'agrégat P_{Agg} par un certain facteur de structure d'agglomérat S_{Aggl} , pondérés par une fraction d'agglomérats.
- Comme un deuxième type d'objet en plus des agrégats : de gros objets, dont on ne voit pas la structure interne. Le signal à petits angles correspond alors à la contribution additive de ce nouveau type d'objets.

Dans les deux cas, il est impossible de connaître à la fois la taille et la fraction volumique de ces agglomérats. Cette contribution restera donc morphologiquement mal caractérisée. Pour des raisons de simplicité, nous choisissons la deuxième solution. La contribution à petits angles sera considérée comme une contribution additive de gros objets.

2.4.2.2 Effet du type d'agent

Nous allons maintenant étudier l'effet du type d'agent en comparant les séries M-O1 et M-T1.

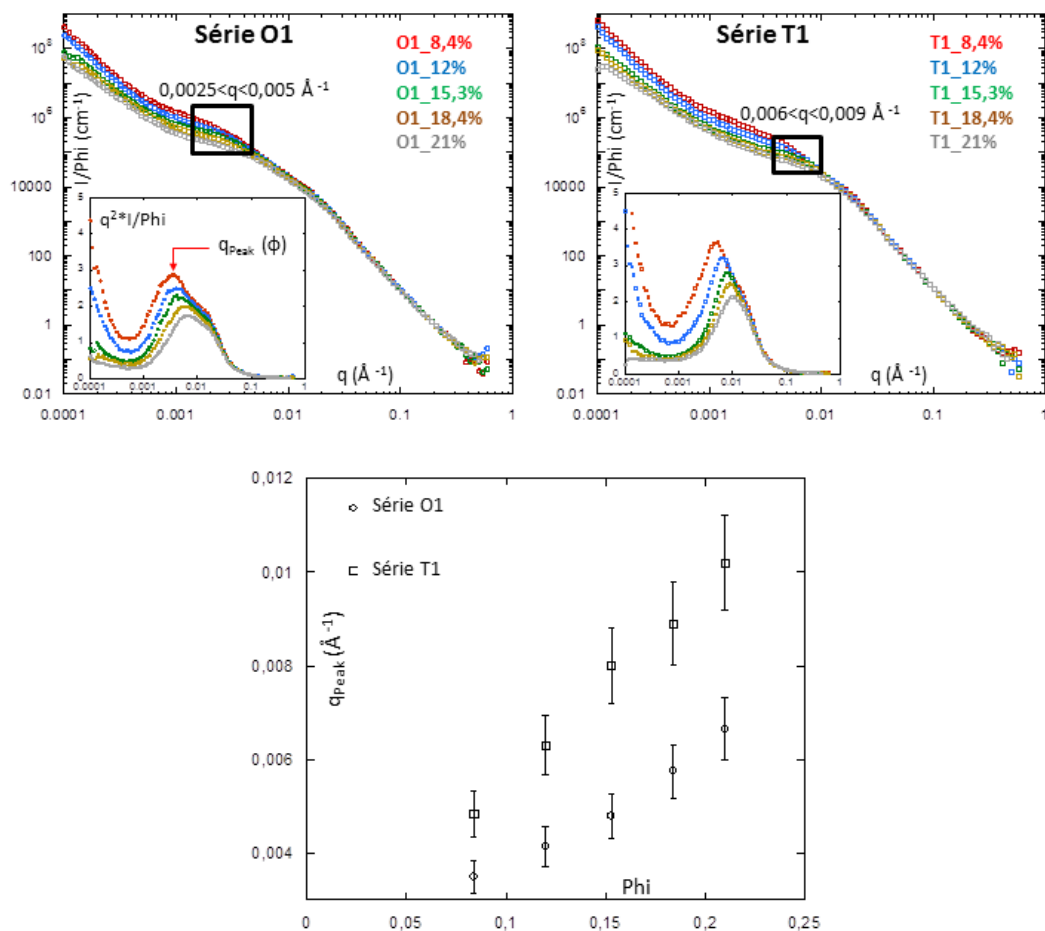


FIGURE 2.33: Influence du type d'agent : en haut, représentations I/ϕ_{SiO_2} ; en haut en insert, représentation $q^2 I/\phi_{SiO_2}$; en bas, évolution de la position q_{Peak} du maximum local avec ϕ_{SiO_2}

Dans un premier temps, une simple comparaison des faisceaux I/ϕ_{SiO_2} (Figure 2.33, en haut) montre que l'abaissement du signal avec la fraction de silice se produit à plus grand q avec TESPT ($0,006$ à $0,009 \text{ \AA}^{-1}$) qu'avec OCTEO ($0,0025$ à $0,005 \text{ \AA}^{-1}$). On peut interpréter ceci par le fait qu'avec le TESPT, les objets sont plus petits et/ou corrélés à plus petite distance qu'avec l'OCTEO. Comme dans la partie précédente, nous ne pouvons pas à ce stade discriminer les effets de corrélation (**Effet S**) des effets de taille d'agrégat (**Effet P**).

La représentation de Kratky est plus riche en information. Le maximum local en q_{Peak} correspond à une distance de corrélation, nous pouvons suivre sa position en fonction de la fraction de silice (Figure 2.33, en bas). Avec TESPT, les valeurs de q_{Peak} systématiquement

plus élevées montrent que les agrégats interagissent à plus petites distances qu'avec OCTEO. Cette observation est compatible avec l'hypothèse d'objets plus petits avec TESPT, exprimée précédemment.

Nous venons de mettre en évidence l'effet du type d'agent sur la structure locale (échelle de l'agrégat). Concernant l'effet de l'agent à grande échelle, le meilleur moyen de l'illustrer est de comparer directement les spectres à petits angles ($q < 0,001 \text{ \AA}^{-1}$) pour une même concentration (Figure 2.34).

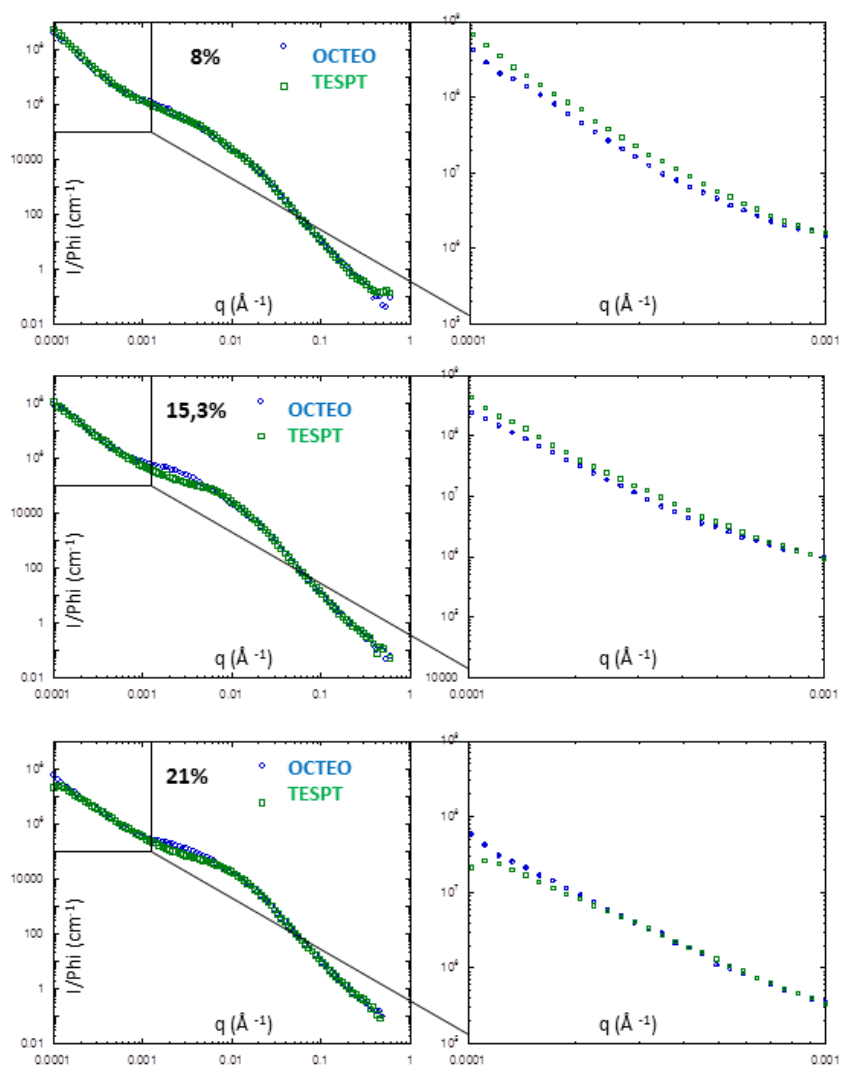


FIGURE 2.34: Influence du type d'agent à grande échelle

Les différences observées à $q < 0,001 \text{ \AA}^{-1}$ ne sont ni systématiques, ni suffisamment importantes pour définir clairement un effet du type d'agent.

2.4.2.3 Effet de la quantité d'agent

La représentation de Kratky permet de visualiser des différences à l'échelle locale (Figure 2.35 en haut) et de suivre le déplacement du pic de corrélation (Figure 2.35 en bas).

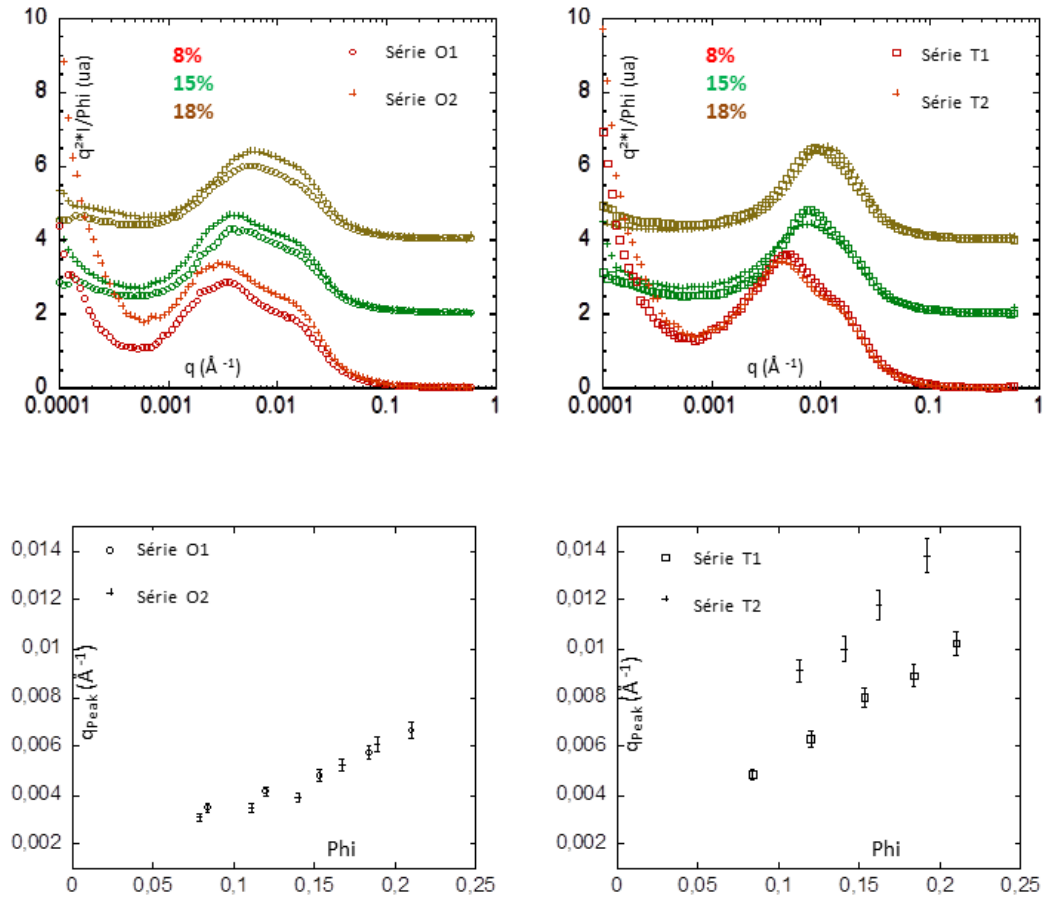


FIGURE 2.35: Influence de la quantité d'agent à l'échelle locale

Nous pouvons notamment comparer l'évolution du maximum local, c'est-à-dire des distances de corrélation, avec la fraction de silice en fonction de la quantité d'agent.

- **Doubler la quantité d'OCTEO** ne semble pas modifier les distances d'interactions.
- **Doubler la quantité de TESPT** réduit les distances d'interactions (valeurs de q_{Peak} plus élevées).

Dans la représentation I/ϕ_{SiO_2} (Figure 2.36), les différences à petits angles sont à nouveau trop faibles et non systématiques pour définir un effet de la quantité d'agent.

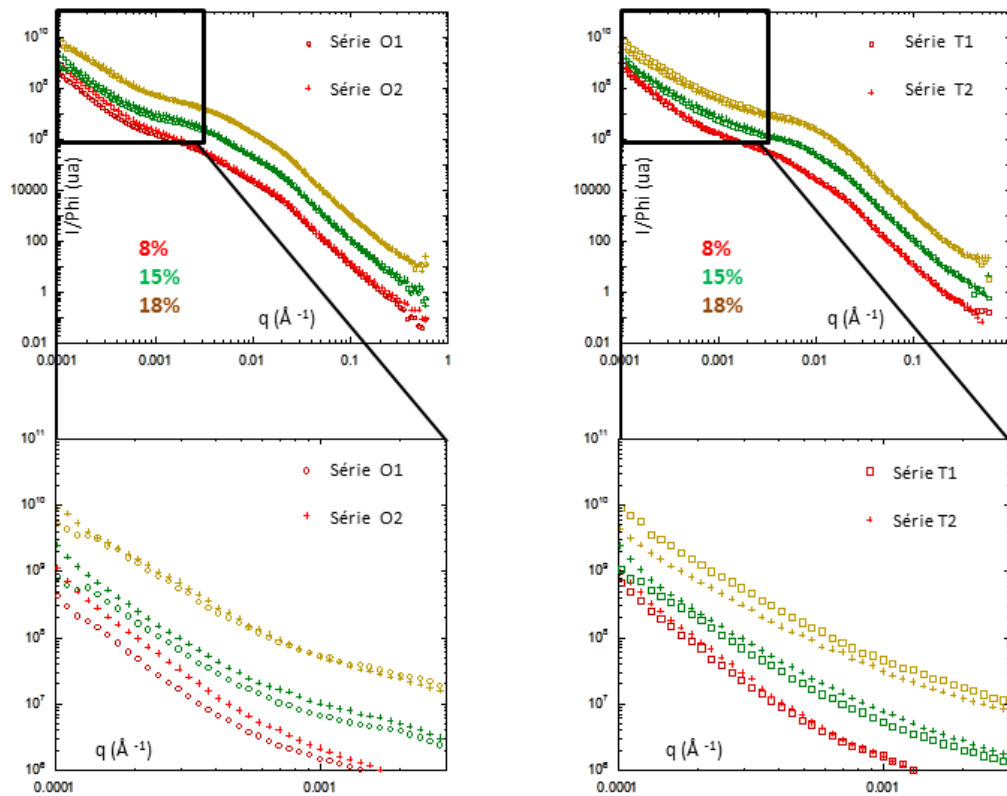


FIGURE 2.36: Influence de la quantité d'agent à grande échelle

La quantité d'agent ne semble donc pas avoir d'effet notable sur la structure à grande échelle.

2.4.2.4 Résumé

Nous retrouvons dans les nanocomposites préparés par voie de malaxage les trois niveaux d'organisation propres à la ZeoSil1165MP : particule élémentaire, agrégat et agglomérat. Cette structure initiale est modifiée à l'issue de l'opération de malaxage/incorporation, et les trois niveaux d'organisation sont diversement affectés en fonction de la fraction de silice, du type et de la quantité d'agent.

2.4.2.4.1 A petite échelle

Aux échelles inférieures à celles de la particule élémentaire ($q > 0,025 \text{ \AA}^{-1}$), la structure n'est jamais modifiée. Nous retrouvons la particule élémentaire, constituée de liaisons covalentes insécables par cisaillement mécanique.

2.4.2.4.2 A grande échelle

Aux plus grandes échelles, la DXPA montre simplement le résultat de la désagglomération. La fraction d'agglomérats est fortement réduite à l'issue du malaxage. Ceux-ci deviennent plus petits et/ou moins nombreux. Cette contribution d'agglomérats est sensible principalement à la fraction de silice : elle diminue lorsque la fraction de silice augmente. Cette évolution peut-être corrélée avec l'évolution de la viscosité (du couple) dans le malaxeur. Sous l'effet d'une viscosité dans le malaxeur croissante à fraction de silice croissante, le cisaillement plus important conduit à une désagglomération plus efficace.

En revanche, ces structures d'agglomérats ne semblent pas présenter de sensibilité particulière au type et la quantité d'agent. Ceci est un résultat important. Les agents sont supposés favoriser la désagglomération, en favorisant les affinités charge-matrice au détriment des liaisons hydrogène inter-agrégat. Pour la ZeoSil1165MP, nous constatons que la désagglomération est gouvernée par le cisaillement mécanique de façon indépendante du type et de la quantité d'agent, c'est à dire des affinités charge-matrice.

L'efficacité de la désagglomération est principalement due au caractère par essence hautement dispersible de la ZeoSil1165MP, résultat du séchage lors de sa préparation à l'échelle industrielle (cf. partie 2.2.3.1.1).

2.4.2.4.3 A l'échelle intermédiaire

C'est finalement à l'échelle intermédiaire que le type et la quantité d'agent ont une influence remarquable. Les changements à l'échelle des agrégats sont importants et difficiles à caractériser à ce stade.

Comme expliqué plus haut, ces changements ont deux origines possibles (Figure 2.32) :

- Les interactions entre agrégats : **Effet S** lié à la concentration en agrégats.
- La morphologie des agrégats : **Effet P** lié à leur taille.

Une augmentation des interactions et/ou une diminution de la taille des agrégats ont le même effet sur le spectre DXPA (abaissement du signal aux petits angles). Il est impossible de découpler ces deux effets par simple lecture des spectres. Mais nous avons pu établir des tendances sur les distances d'interactions : celles-ci peuvent nous permettre d'établir des hypothèses cohérentes sur l'intervention de ces deux effets.

- **Avec la fraction de silice** : De façon logique, les distances inter-agrégats diminuent à fraction de silice croissante (déplacement des maxima de $q^{2*}I/\phi_{SiO_2}$ vers les grands q). Par ailleurs, il y a nécessairement une augmentation des interactions répulsives inter-agrégat qui contribuent à la diminution du signal PA. A ce stade, nous ne pouvons pas savoir si cet **effet S** est couplé à un **effet P**.
- **Avec le type d'agent** : En supposant qu'il n'y a aucune différence d'homogénéité dans la dispersion à l'échelle locale, des distances inter-agrégat plus faibles pour une même fraction volumique nécessitent que les agrégats soient plus nombreux, donc plus petits. Ainsi, l'**effet S** observé avec TESPT (distance inter-agrégat plus faibles) est compatible avec un **effet P** (agrégats plus petits).
- **Avec la quantité d'agent** : On peut raisonner de façon analogue. La quantité d'OC-TEO n'a qu'une faible influence sur les distances inter-agrégat. Doubler la quantité de TESPT réduit ces distances (**effet S**), donc probablement les tailles d'agrégats également (**effet P**).

Ces analyses restent très qualitatives, et l'intervention de l'**effet P** reste la principale inconnue. Pour résoudre cette question, la caractérisation par MET est une bonne candidate. Bien qu'elle donne une caractérisation principalement à grande échelle, nous pensons a priori pouvoir l'utiliser pour compléter l'étude à l'échelle intermédiaire.

2.4.3 Caractérisation par MET

Les images à grand champ permettent de voir la dispersion à grande échelle, notamment les structures d'agglomérats. Celles en champ proche permettent de voir la dispersion à l'échelle des agrégats.

En considérant les volumes sondés, nous avons expliqué pour les systèmes modèles (Partie 2.3.3) pourquoi la confrontation de la MET et de la DXPA doit être faite avec prudence. Ceci est encore plus vrai pour les systèmes industriels. Nous savons que ces dispersions sont multi-échelle, avec en particulier des agglomérats dont nous ne connaissons ni la taille, ni la quantité.

Encore une fois, nous ne cherchons à visualiser que des évolutions avec les conditions de dispersion.

2.4.3.1 A grand champ

A grand champ (Figure 2.37), on distingue nettement les agglomérats, plus denses, de taille micrométrique. Ces objets sont très grands par rapport à l'épaisseur de coupe, on ne peut donc pas faire de lien direct entre leur fraction surfacique sur le cliché MET et leur fraction volumique. Néanmoins, en considérant individuellement ces clichés, nous voyons que cette fraction surfacique reste faible, et que les distances inter-agglomérats sont très grandes devant leur taille. Ces clichés semblent confirmer que les agglomérats peuvent être considérés comme des hétérogénéités de dispersion (deuxième type d'objets), et justifient a posteriori notre démarche de considérer leur contribution au signal de DXPA (remontée aux plus petits angles), comme une contribution additive.

Pour les raisons expliquées en début de cette partie, il est impossible de conclure avec ces clichés de MET sur un effet de l'agent sur ces structures d'agglomérat. Pour exemple, aucun agglomérat n'est visible sur le cliché MET de l'échantillon M-O1-15%, ce qui contredit la DXPA. Il n'y a donc pas de comparaison possible avec son homologue M-T1-15%. Ceci est valable pour les autres concentrations.

Malgré ces réserves, nous pouvons clairement voir, sur les deux points de plus haute et de plus basse concentration (8 et 21%) l'effet de la fraction de silice sur la quantité d'agglomérats. Celle-ci semble diminuer à fraction de silice croissante, ce qui confirme nos premières analyses qualitatives.

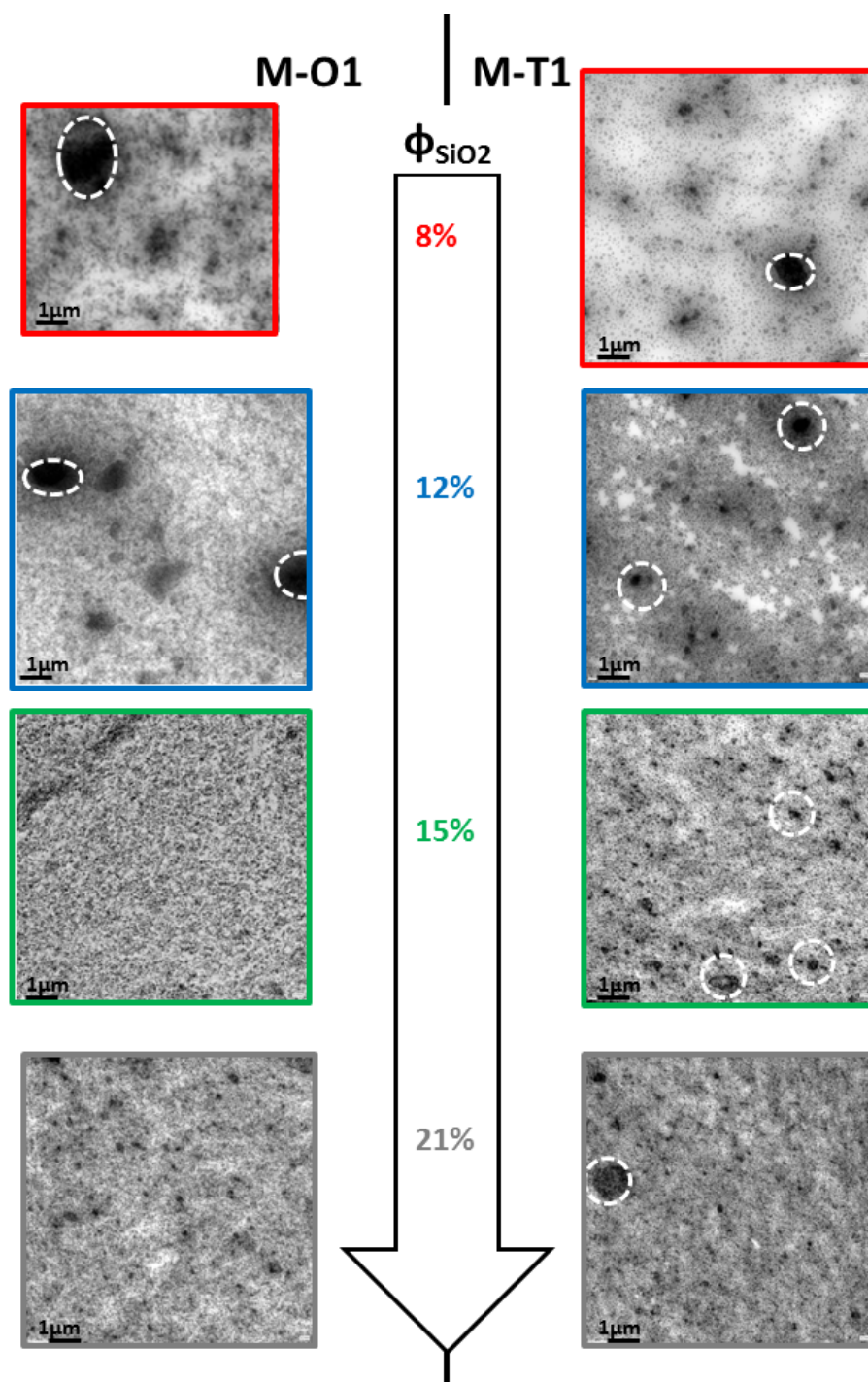


FIGURE 2.37: MET à grand champ des systèmes industriels. A gauche avec OCTEO, à droite avec TESPT. De haut en bas, fraction de silice croissante.

2.4.3.2 En champ proche

En champ proche (Figure 2.38), on ne peut individualiser des agrégats qu'au point de plus faible concentration (8%). Le système avec OCTEO présente une allure plus hétérogène, avec une large distribution de taille d'objets, de typiquement une à quelques centaines de nm. Dans le système avec TESPT, les objets agrégats sont visiblement plus petits, une distribution de taille bien mieux définie, de 50 à 100 nm.

Aux concentrations supérieures, la connectivité structurale est visible dès 12-15%v. Il devient alors très délicat d'individualiser des agrégats. Cependant, l'impression générale retirée de ces clichés est celle d'une réduction de la taille des agrégats lorsque la fraction de silice augmente.

2.4.3.3 Conclusions

La microscopie électronique en transmission confirme certaines conclusions de nos analyses par DXPA.

1. Concernant la structure grande échelle, les images à grand champ semble confirmer la diminution de quantité d'agglomérats à fraction de silice croissante ;
2. Concernant la structure à l'échelle des agrégats :
 - Sur le point de plus faible concentration (8%), les agrégats, qui restent bien séparés sont plus petits pour TESPT, en accord avec la DXPA.
 - A plus haute concentration, 12% et 15%, les agrégats sont très proches, rendant l'estimation de leur taille délicate. Cependant leur distribution en taille apparaît, intuitivement mais clairement, mieux centrée sur une valeur plus faible pour TESPT que pour OCTEO.
 - A 21%, les agrégats sont encore plus proches. Un effet de l'agent sur la taille de ces agrégats n'est plus clairement discernable.

Le fait que les agrégats soient très proches au-dessus de 8% fait que l'on peut penser à une quasi-connectivité. Ceci est une information nouvelle par rapport à la DXPA. Nous l'exploiterons pour l'analyse des propriétés mécaniques. Mais cette connectivité nous empêche de conclure plus clairement sur un éventuel effet de la fraction de silice sur la taille de l'agrégat.

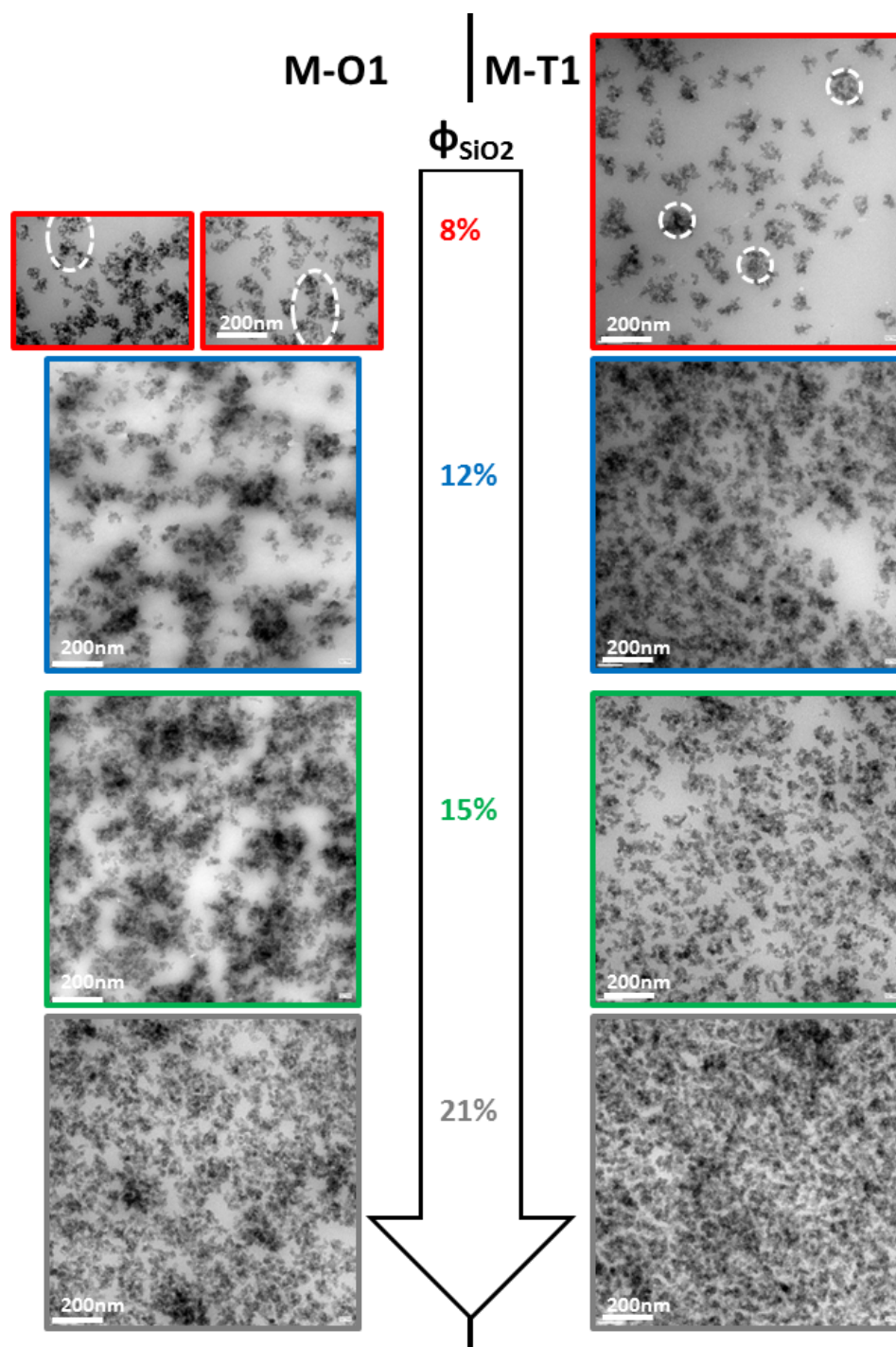


FIGURE 2.38: MET en champ proche des systèmes industriels. A gauche avec OCTEO, à droite avec TESPT. De haut en bas, fraction de silice croissante.

2.4.4 Modélisation des spectres DXPA

A l'échelle des agrégats, la dispersion reste donc mal caractérisée. L'utilisation combinée de la DXPA et de la MET comme techniques de caractérisation ne nous a pas permis de découpler les effets de morphologie (**Effet P**) et les effets des interactions (**Effet S**).

Dans cette partie, nous proposons une méthode d'analyse des spectres de DXPA qui va nous y aider. Nous allons définir une fonction analytique permettant de modéliser la dispersion sur les trois niveaux d'organisation, avec des termes rendant compte de la morphologie et des corrélations. Dans un premier temps, nous allons l'utiliser pour déterminer s'il y a une diminution de la taille d'agrégat à fraction de silice croissante. Dans la suite, nous allons suivre une démarche systématique permettant d'ajuster au mieux nos données de DXPA. Les informations quantitatives qui en seront extraites permettront d'étayer et de compléter les analyses de la partie 2.4.2.4.

2.4.4.1 Démarche de modélisation

Nous modélisons nos structures étape par étape, de la plus petite échelle vers la plus grande. A chaque étape, de nouveaux paramètres sont introduits. Certains vont pouvoir être fixés ou contraints, car connus expérimentalement et indépendants de la dispersion. Les autres seront ajustés pour rendre compte au mieux de la dispersion aux échelles des agrégats et des agglomérats. Toutes ces étapes sont résumées sur la figure 2.40.

Nous commençons par le domaine $q > q_L = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à la structure élémentaire microporeuse. Comme nous l'avons vu plus haut, cette structure n'est pas totalement caractérisée ; une caractérisation à plus grands angles serait nécessaire pour la définir sans ambiguïté. Ce que nous proposons dans ce premier domaine de q n'est qu'une méthode d'ajustement des spectres à grands angles :

1) Nanosphère élémentaire

Nous ajustons le spectre à très grands angles ($q > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$) avec le facteur de forme d'une nanosphère polydisperse.

\Rightarrow 4 paramètres :

- ϕ_{SiO_2} (**fixé**) : donnée expérimentale.
- $(\Delta\rho)^2$ (**fixé**) : contraste électronique SBR-Silice, $(8,95 \cdot 10^{10})^2 \text{ cm}^{-4}$
- R_0 (**fixé**) : 6nm, indépendant de la dispersion
- σ (**fixé**) : 0,4, indépendant de la dispersion

$$\frac{I(q)}{\phi_{SiO_2}} = (\Delta\rho)^2 V_{NP} \cdot P_{NP} \quad (2.9)$$

2) Microporosité

La pente à grands angles, inférieure à -4, traduit la microporosité de la particule élémentaire. L'introduction d'un facteur de structure $S_{Microstructure}$, avec une distance d'interaction très faible et une fraction effective adéquate, permet d'ajuster le signal pour tout le domaine de q indépendant des conditions de dispersion, c'est à dire $q > q_L = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$. Pour modéliser ce facteur de structure, nous utilisons **la fonction**

de **Percus-Yevick** [123], définissant le facteur de structure S pour un potentiel d'interaction de type sphères dures, avec deux paramètres :

- Une fraction d'objets en interaction ϕ_{Inter}
- Une distance de corrélation d_{Inter} entre les centres de masse des objets en interactions.

L'expression analytique de la **fonction de Percus-Yevick** S_{PY} , paramétrée par une fraction ϕ et une distance d , est définie de la façon suivante [123], son profil illustré sur la figure 2.39 :

$$\alpha = \frac{(1 + 2\phi)^2}{(1 - \phi)^4} \quad (2.10)$$

$$\beta = -\frac{(1 + \frac{\phi}{2})^2}{(1 - \phi)^4} \quad (2.11)$$

$$u = q.d \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} C(u) = & -24.\phi \times \\ & \{ \alpha \times [(\sin(u) - u.\cos(u))/u^3] \\ & - 6.\phi.\beta \times [(u^2.\cos(u) - 2u.\sin(u) - 2\cos(u) + 2)/u^4] \\ & - \phi.\frac{\alpha}{2} \times [(u^4.\cos(u) - 4u^3.\sin(u) - 12u^2.\cos(u) + 24u.\sin(u) + 24\cos(u) - 24)/u^6] \} \end{aligned}$$

$$S_{PY}(u) = [1 - C(u)]^{-1} \quad (2.13)$$

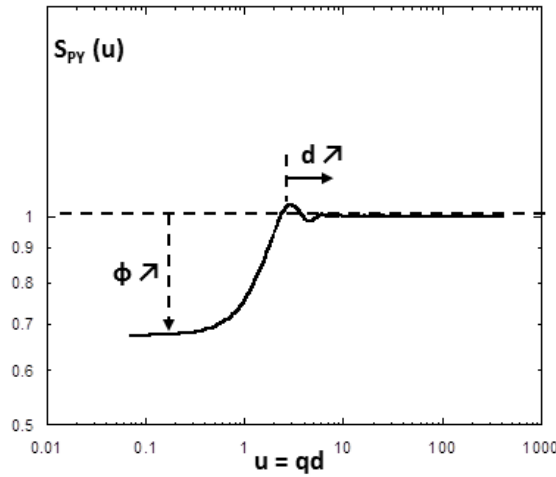


FIGURE 2.39: Profil de la fonction de Percus-Yevick

Cette fonction de Percus-Yevick introduit deux nouveaux paramètres :

- $d_{Microstructure}$ (**fixé**) : 2,25nm, indépendant de la dispersion
- $\phi_{Microstructure}$ (**fixé**) : 0,15, indépendant de la dispersion

$$\frac{I(q)}{\phi_{SiO_2}} = (\Delta\rho)^2 V_{NP} \cdot P_{NP} \cdot S_{Microstructure} \quad (2.14)$$

Encore une fois, ces deux premiers éléments de modélisation ne correspondent pas à la définition de la nanoparticule élémentaire microporeuse. Ils permettent simplement d'ajuster nos données aux plus grands angles, dans le domaine de q indépendant des conditions de dispersion. Nous verrons quelle sera l'incidence de cette approximation sur nos informations quantitatives.

3) Agrégat avec interactions intra-agrégat

Nous définissons à partir de cette particule élémentaire un agrégat, caractérisé par un nombre d'agrégation N_{Agg} et une dimension fractale D_f , avec l'expression analytique 2.7.

⇒ 2 nouveaux paramètres :

- N_{Agg} (**ajusté**) : sur la hauteur de l'upturn délimitant le domaine des agglomérats,
 - D_f (**ajusté**) : sur la pente à q intermédiaire
- permettant de définir pour l'agrégat :

– Son rayon : $R_{Agg} = R_0^* N_{Agg}^{1/D_f}$

– Sa compacité : $\kappa = N_{Agg}^{1-3/D_f}$

Nous avons vu que dans les systèmes modèles, les agrégats primaires étaient formés d'un nombre limité de nanoparticules élémentaires, et de faible compacité. Ceci justifiait a posteriori notre choix de ne pas modéliser les interactions intra-agrégat, certes visibles avec un épaulement caractéristique, mais difficiles à modéliser par une fonction simple du fait de la nature plus branchée, donc plus linéaire de l'agrégation. Dans les systèmes industriels, les agrégats primaires peuvent être beaucoup plus grands, et surtout beaucoup plus compacts. Contrairement aux systèmes modèles, nous proposons donc une modélisation de ces interactions intra-agrégat. Nous pouvons utiliser un facteur de structure S_{Intra} , défini par la fonction de Percus-Yevick avec une distance d'interaction d_{Intra} et une fraction de particule en interaction ϕ_{Intra} .

⇒ 2 nouveaux paramètres :

- d_{Intra} (**fixé**) : $d_{Intra} = 2 R_0 = 12\text{nm}$, distance centre à centre de deux nanoparticules au contact ;
- ϕ_{Intra} (**contraint**) : en principe, il faudrait imposer $\phi_{Intra} = \kappa$. Mais cela introduit des pics d'interactions très prononcés, qui ne sont pas présents sur nos spectres. En pratique, de faibles valeurs de ϕ_{Intra} , de l'ordre de 2-3%, donneront des ajustements très satisfaisants.

$$\frac{I(q)}{\phi_{SiO_2}} = (\Delta\rho)^2 V_{NP} P_{Agg} \cdot S_{Microstructure} \cdot S_{Intra} \quad (2.15)$$

4) Interactions inter-agrégat

Les interactions inter-agrégat sont modélisées par le facteur de structure S_{Inter} , toujours avec la fonction de Percus-Yevick. Nous ajustons la distance d'interaction d_{Inter} entre les centres de masse des agrégats grâce au maximum local de la représentation de Kratky. ϕ_{Inter} représente la fraction d'agréat en interaction. Nous ajustons sa valeur avec l'acuité du maximum de la représentation de Kratky. Cette valeur ne présente aucun lien évident avec la réalité du système, et ne sera pas davantage commentée.

⇒ 2 nouveaux paramètres :

- d_{Inter} (**ajusté**) : sur la position du maximum local de Iq^2 .
- ϕ_{Inter} (**ajusté**) : avec l'acuité du maximum local de Iq^2 .

$$\frac{I(q)}{\phi_{SiO_2}} = (\Delta\rho)^2 V_{NP} P_{Agg} \cdot S_{Microstructure} \cdot S_{Intra} \cdot S_{Inter} \quad (2.16)$$

5) Agglomérats

Nous modélisons simplement la contribution des agglomérats par une contribution additive de la forme : $\alpha \cdot q^{-D_{Aggl}}$, dans le domaine $q < 0,001 \text{ \AA}^{-1}$. α est proportionnel au volume et à la fraction d'agglomérats (tous deux inconnus) et D_{Aggl} est une caractéristique ambiguë : elle peut aussi bien représenter la dimension fractale de volume ou de surface de l'agglomérat.

⇒ 2 nouveaux paramètres :

- D_{Aggl} (**ajusté**) : avec la pente du signal à $q < 0,001 \text{ \AA}^{-1}$.
- α (**ajusté**) : sur la hauteur du signal.

$$\frac{I(q)}{\phi_{SiO_2}} = (\Delta\rho)^2 V_{NP} P_{Agg} \cdot S_{Microstructure} \cdot S_{Intra} \cdot S_{Inter} + \alpha \cdot q^{-D_{Aggl}} \quad (2.17)$$

Cette fonction contient donc au total 14 paramètres. 8 sont fixés ou contraints. Les 6 derniers sont à ajuster : ceux modélisant les agrégats, les interactions inter-agrégat, et les agglomérats. La contribution des agglomérats se modélise sans difficulté particulière. C'est la modélisation des agrégats et de leurs interactions qui va être délicate.

Dans un premier temps, nous allons utiliser cette fonction pour visualiser un éventuel **effet P** en plus de l'**effet S**.

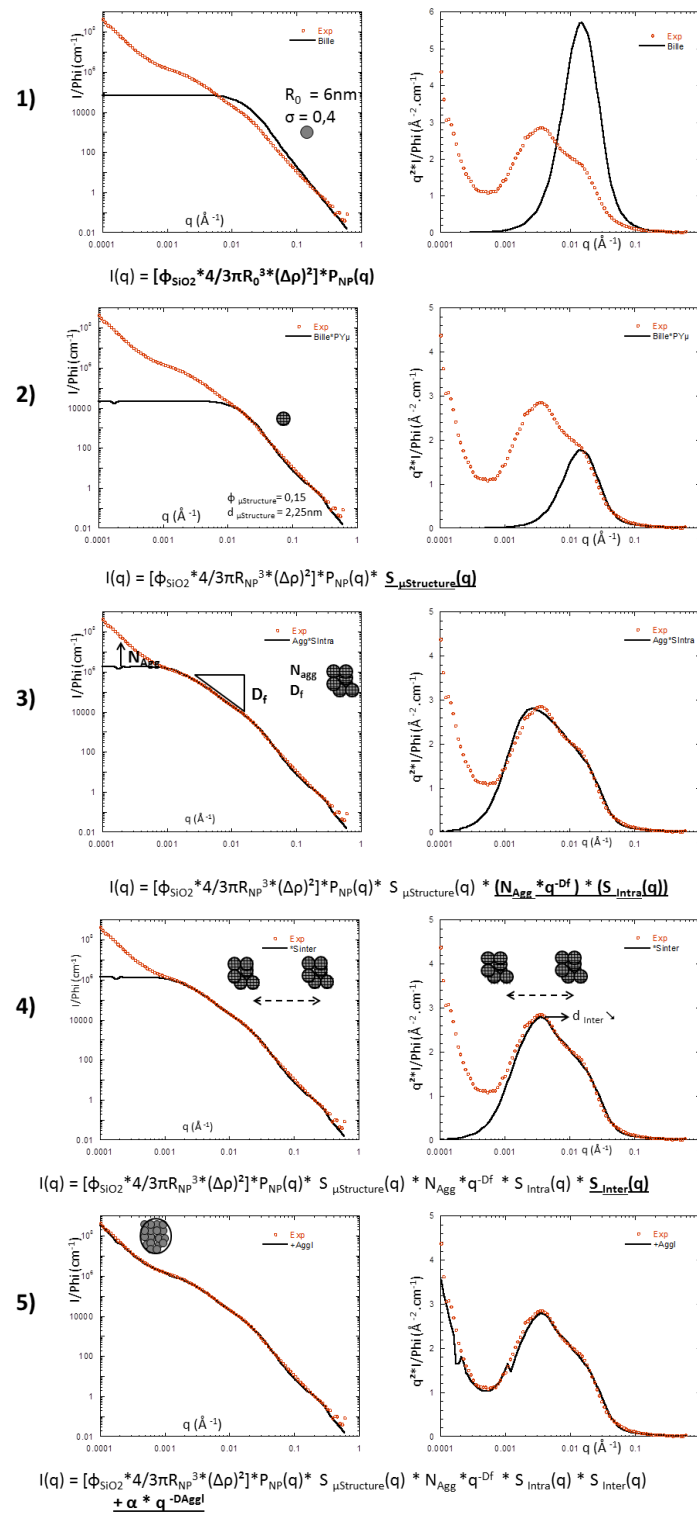


FIGURE 2.40: Démarche de modélisation des systèmes industriels

2.4.4.2 Hypothèse : Effet S seul

Nous testons dans cette partie l'hypothèse de l'absence d'**effet P** : l'agrégat est supposé de morphologie indépendante de la fraction de silice et l'abaissement de signal à petits angles dû aux seules interactions inter-agrégats.

Sur la figure 2.41, nous testons cette hypothèse sur la seule série M-O1.

La figure 2.40 représente la meilleure modélisation pour l'échantillon M-O1-8%, et l'agrégat modélisé a les caractéristiques suivantes : $N_{Agg} = 100$ et $D_f = 2,1$. Nous conservons les caractéristiques de cet agrégat aux fractions supérieures. Nous ne faisons donc varier que 4 paramètres :

- Les 2 paramètres du S_{Inter} (**Point 4**) qui influent sur la modélisation à q intermédiaire,
- Les 2 paramètres de la contribution d'agglomérats (**Point 5**) qui influent sur la modélisation à $q < 0,001 \text{Å}^{-1}$.

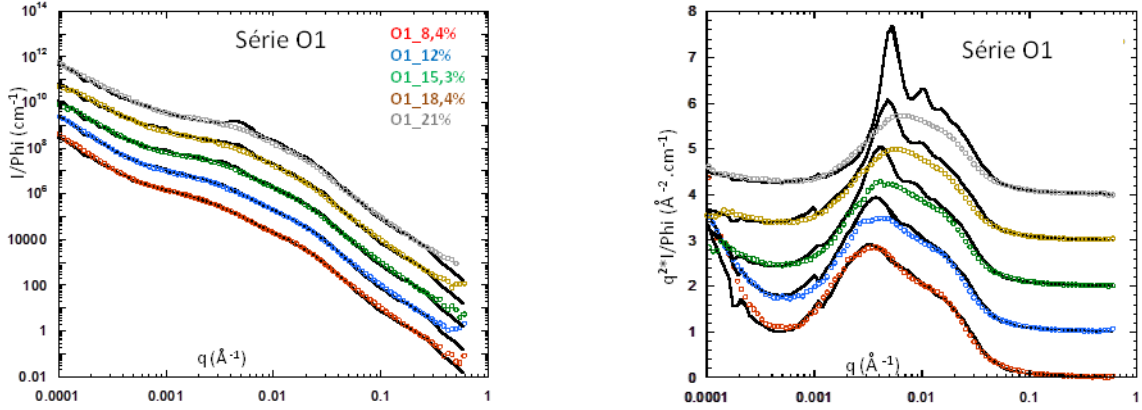


FIGURE 2.41: Test sur la série M-O1 de l'hypothèse d'un **effet S** seul : agrégat indépendant de ϕ_{SiO_2}

La représentation de Kratky (Figure 2.41 à droite) est particulièrement utile pour évaluer la qualité de la modélisation. L'exemple de la série M-O1 ci-dessus est représentatif des 3 autres : dans le domaine des q intermédiaires, le seul **effet S** conduit à l'apparition d'un pic de corrélation de plus en plus aigu, qui n'est clairement pas présent dans nos spectres expérimentaux. L'hypothèse d'un agrégat indépendant de la fraction de silice (absence d'**effet P**) est donc peu convaincante.

2.4.4.3 Hypothèse : {Effet S combiné à Effet P}

Nous supposons maintenant que l'agrégat est de morphologie variable avec la fraction de silice : le facteur de structure inter-agrégat S et le facteur de forme de l'agrégat P_{Agg} évoluent simultanément avec la fraction de silice.

En termes physiques, les interactions inter-agrégats vont évoluer non seulement sous l'effet de la concentration, mais aussi sous l'effet du changement de morphologie des agrégats. Ceci constitue une différence importante avec le cas précédent, où l'on considèrerait simplement l'augmentation avec la fraction de silice des interactions entre agrégats de morphologie constante.

L'ajustement d'un spectre fait donc intervenir 6 paramètres. Aux 4 cités dans la partie précédente, s'ajoutent les 2 paramètres du facteur de forme de l'agrégat P_{Agg} (**Point 3**).

Les meilleures modélisations sont représentées pour toutes les séries sur la figure 2.42. Leur qualité générale, meilleure que dans la partie précédente, rend l'hypothèse d'un agrégat dépendant de la fraction de silice la plus crédible.

Nous définissons un paramètre γ permettant de comparer de façon plus objective la qualité de l'ajustement à q intermédiaire (entre 0,001 et 0,025 Å⁻¹) :

$$\gamma = \sqrt{\sum_{q=0,001\text{\AA}^{-1}}^{0,025\text{\AA}^{-1}} \left(\frac{(I/\phi_{SiO_2})_{Exp} - (I/\phi_{SiO_2})_{Fit}}{(I/\phi_{SiO_2})_{Exp}} \right)^2} \quad (2.18)$$

Le tableau 2.5 permet de comparer les valeurs de γ pour les deux hypothèses :

Ces modélisations ont été obtenues en faisant varier séparément les 4 paramètres régissant la modélisation à q intermédiaire, jusqu'à obtenir une valeur minimale de γ . Ces valeurs de γ , plus faibles dans l'hypothèse d'un {Effet S combiné à Effet P} confirment que la diminution de la taille d'agrégat avec la fraction de silice est l'hypothèse la plus crédible.

Dans un premier temps, regardons les tendances obtenues avec la fraction de silice, le type et la quantité d'agent. L'exploitation quantitative sera faite au chapitre 6.

		Effet S seul					Effet S combine à Effet P					Agglomérats	
		N_{Agg}	D_f	ϕ_{Inter}	d_{Inter}	γ	N_{Agg}	D_f	ϕ_{Inter}	d_{Inter}	γ	$\alpha \cdot 10^3$	D_{Aggl}
M-O1	8,4%	110	2,1	0,05	160	0,114	100	2,1	0,04	140	0,098	1,8	3
	12%	110	2,1	0,08	150	0,297	60	2,1	0,04	130	0,111	1,4	3
	15,3%	110	2,1	0,13	140	0,291	40	2	0,04	120	0,180	0,6	3
	18,4%	110	2,1	0,16	120	0,446	30	1,9	0,04	100	0,265	15	2,6
	21%	110	2,1	0,16	120	0,397	20	1,9	0,04	80	0,220	12	2,6
M-T1	8,4%	90	2,4	0,08	100	0,170	90	2,4	0,08	100	0,170	4,5	3
	12%	90	2,4	0,13	70	0,172	80	2,3	0,13	80	0,048	4,5	3
	15,3%	90	2,4	0,18	75	0,148	65	2,3	0,17	75	0,108	80	2,6
	18,4%	90	2,4	0,22	55	0,047	50	2,3	0,18	65	0,031	150	2,5
	21%	90	2,4	0,20	65	0,300	40	2,3	0,17	55	0,158	650	2,3
M-O2	7,9%						100	2,1	0,04	200	0,175	4	3
	11,1%						60	2,1	0,04	170	0,149	2,5	3
	14%						50	2	0,04	140	0,171	1,1	3
	16,7%						35	1,9	0,04	120	0,215	5	2,8
	18,9%						18	1,9	0,04	110	0,262	30	2,6
M-T2	7,9%						90	2,3	0,08	110	0,071	6	3
	11,3%						80	2,3	0,12	75	0,050	6	3
	14,1%						60	2,3	0,12	65	0,078	80	2,6
	16,2%						60	2,3	0,15	55	0,072	75	2,6
	19,2%						40	2,3	0,18	50	0,120	500	2,3

TABLE 2.5: Résultats des modélisations des spectres DXPA des systèmes industriels, avec comparaison des hypothèses {Effet S seul} et {Effet S combiné à Effet P}

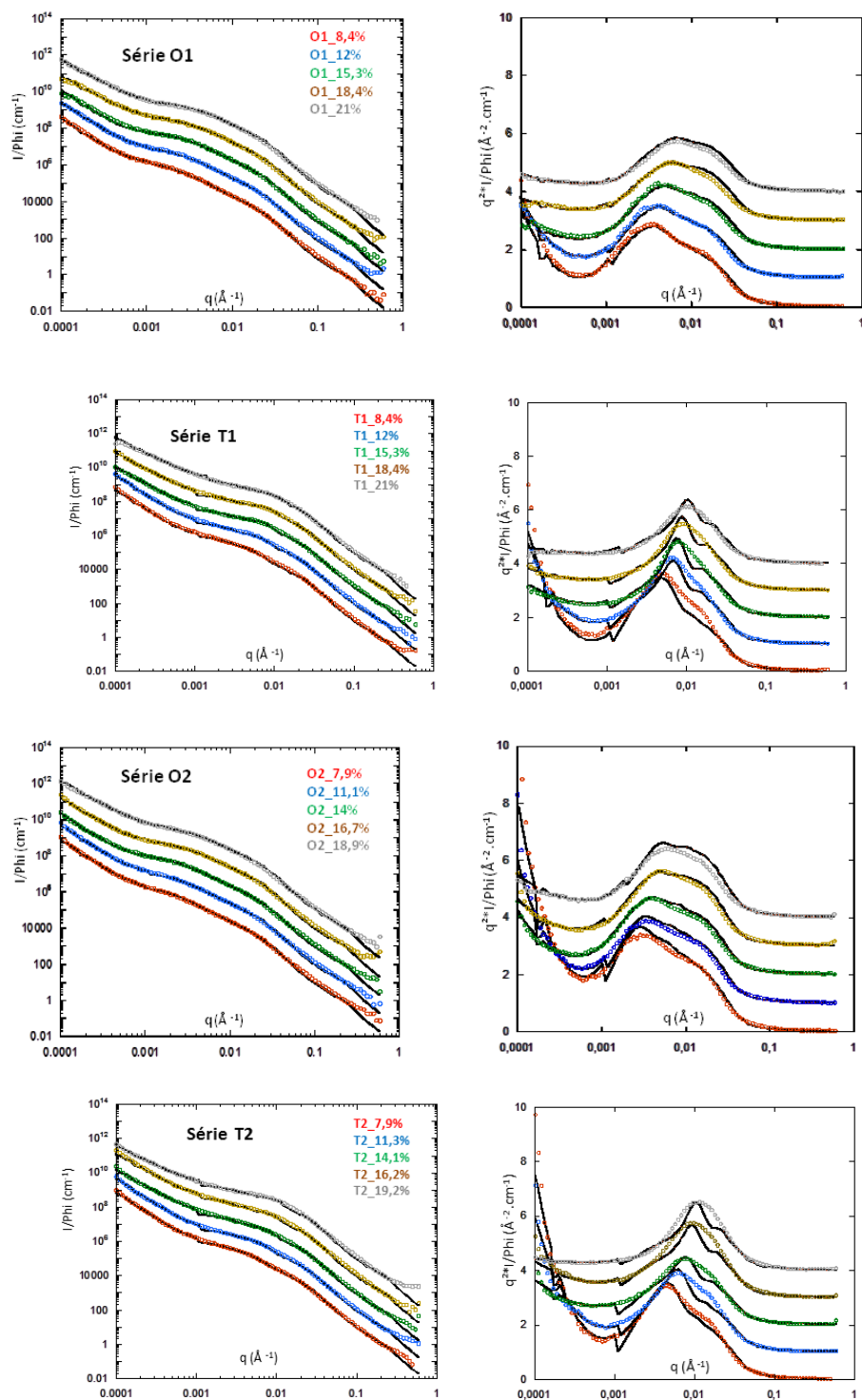


FIGURE 2.42: Test de l'hypothèse d'un {Effet S combiné à Effet P} : agrégat de morphologie variable avec la fraction de silice

2.4.4.4 Analyse des tendances

Concernant **la contribution d'agglomérats**, le tableau 2.5 montre une diminution de la dimension fractale apparente D_{Aggl} à fraction de silice croissante, de typiquement 3 à 2,3. Comme expliqué plus haut, nous n'avons aucun moyen de savoir s'il s'agit de la dimension fractale de surface ou de volume de l'agglomérat. Néanmoins, la diminution de ce terme traduit la diminution de la compacité et de la quantité de ces agglomérats à fraction de silice croissante, confirmant les tendances établies par nos analyses qualitatives. Le paramètre α contient toutes les informations combinées, à la fois sur la taille et sur la quantité des agglomérats. Il n'est donc pas possible de l'analyser tel quel. Notre modèle ne permet pas d'en dire davantage sur les agglomérats.

A contrario, cette modélisation nous en apprend beaucoup sur l'évolution de **la dispersion à l'échelle des agrégats** et nous permet de définir des tendances, résumées sur la figure 2.43.

Avec la fraction de silice :

Nous voyons bien la combinaison d'un **effet S** (diminution des distances inter-agrégat) et d'un **effet P** (diminution de la taille des agrégats).

Un autre résultat plus inattendu est le suivant : l'évolution de l'agrégat est caractérisée par une diminution du nombre d'agrégation N_{Agg} , mais également de sa dimension fractale D_f . Mais au final, sa compacité κ ne varie que faiblement avec la fraction de silice.

Avec le type d'agent :

Les différences sont remarquables et confirment nos analyses qualitatives.

- Sur la morphologie : les agrégats sont plus petits et de compacité moyenne plus élevée avec **TESPT** ($\overline{\kappa_{DXPA}}=0,30$) qu'avec **OCTEO** ($\overline{\kappa_{DXPA}}=0,16$).
- Sur les corrélations spatiales : les distances de corrélation d_{Inter} sont globalement plus faibles avec **TESPT** qu'avec **OCTEO**.
- Sur les interactions entre agrégats : la fraction d'agrégats en interaction Φ_{Inter} est ajustée sur la forme de la courbe. Celle-ci est systématiquement beaucoup plus faible que la fraction réelle d'agrégats $\Phi_{Agg}=\Phi_{SiO_2}/\kappa$, qui varie typiquement de 25 à 70% avec le **TESPT**, de 50 à 130% avec l'**OCTEO**. En d'autres termes, tous les agrégats dans les systèmes ne sont pas en interactions, du moins pas en interaction à courte portée décrite par la fonction de Percus-Yevick. Nous remarquons par ailleurs que la fraction d'agrégats en interaction est plus importante avec **TESPT** qu'avec **OCTEO**, ce qui est logique puisque ces agrégats sont corrélés à plus courtes distances.

Avec la quantité d'agent :

Nous pouvons définir un effet plus précis de la quantité d'agent par rapport à nos analyses qualitatives :

- Sur la morphologie : la morphologie de l'agrégat n'est pas considérablement modifiée par la quantité d'agent.
- Sur les corrélations spatiales :
 - Doubler la quantité d'OCTEO conduit à une augmentation des distances de corrélations (agrégats plus éloignés) ;
 - Doubler la quantité de TESP T conduit à une diminution des distances de corrélations (agrégats un peu plus rapprochés).

Avec ces modélisations et une démarche bien menée pour les optimiser, nous pouvons valider sans ambiguïté les tendances définies ci-dessus.

Pour les exploitations quantitatives à venir, quelques réserves importantes doivent être émises :

1. Pour les deux grandeurs R_{Agg} et $I = \frac{d_{Inter}}{2R_{Agg}}$, nous ne pouvons pas exploiter les valeurs absolues. En effet, elles sont directement dépendantes du rayon de la "particule élémentaire". Or, le rayon $R_0 = 6\text{nm}$ que nous avons introduit dans nos modélisations ne correspond pas à une caractérisation de cette particule, mais à un ajustement de spectre. Cependant, les tendances définies ci-dessus restent valides.
2. Les deux grandeurs κ et d_{Inter} sont indépendantes de la "particule élémentaire", donc de notre méthode d'ajustement à grands angles. Elles ne dépendent que de nos paramètres de modélisation à q intermédiaires. La valeur de κ ne dépend que de N_{Agg} et D_f , et est très sensible aux variations de D_f .

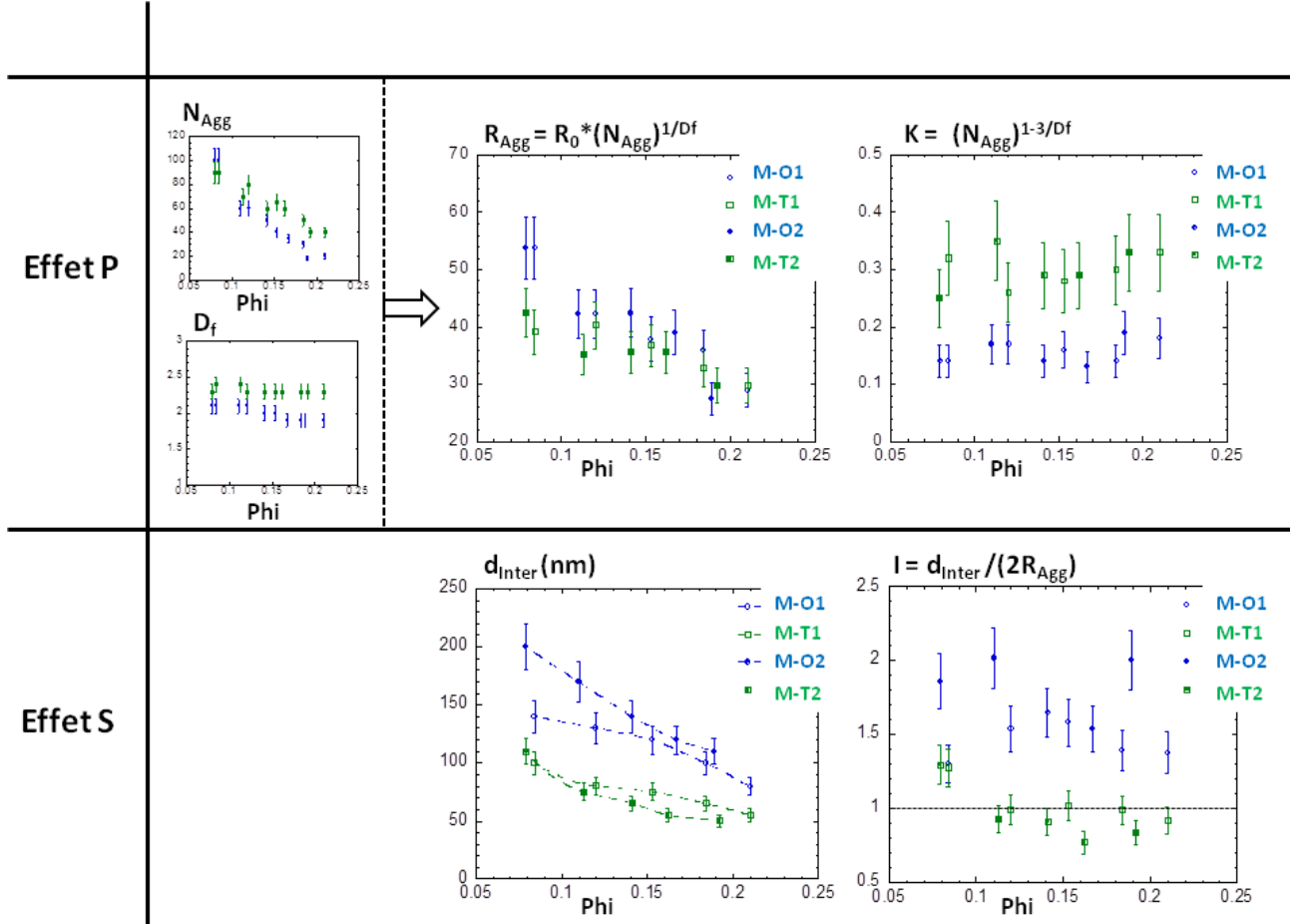


FIGURE 2.43: Evolution de la morphologie d'agrégat (Effet P) et de leur corrélations spatiales (Effet S) dans les systèmes industriels

2.4.5 Conclusion sur les systèmes industriels

Nous pouvons résumer ainsi la morphologie des systèmes industriels et leur évolution (Figure 2.44).

A la fin de la synthèse, les dispersions dans ces systèmes présentent les trois niveaux d'organisation déjà existants dans la silice de précipitation : nanoparticule élémentaire, agrégat et agglomérat. Ces trois niveaux évoluent de façons différentes avec la quantité de silice et l'agent de dispersion.

Les structures d'agglomérat n'ont pas totalement disparu à la fin du cycle de malaxage, mais sont fortement réduites. La DXPA a ainsi illustré le caractère hautement dispersible de la ZeoSil1165MP. Les agglomérats sont sensibles principalement à l'action mécanique : le couple de cisaillement dans le malaxeur augmente avec la fraction de silice, ce qui favorise la désagglomération. L'efficacité de la désagglomération semble comparable pour l'OCTEO et le TESPT, quelle que soit leur quantité. Du moins, nous n'avons relevé aucun effet systématique.

La nanoparticule élémentaire constitutive de la silice de précipitation (caractérisation à plus petite échelle nécessaire) ne subit aucun changement morphologique, quelles que soient les conditions de dispersion. Constituée de liaisons covalentes, elle n'est réductible ni par action mécanique via le couple de malaxage, ni par modification des interactions charge-matrice via les agents.

La dispersion à l'échelle des agrégats est très sensible aux conditions de dispersion. Les agrégats sont sensibles à l'action mécanique : leur taille diminue à fraction de silice croissante, c'est à dire avec un cisaillement plus important.

Ils sont également très sensibles au type d'agent. Avec TESPT, ils sont plus petits et compacts, et donc corrélés à plus faibles distances pour une même fraction de silice, qu'avec OCTEO. Cet effet du type d'agent est comparable à celui observé dans les systèmes modèles, et peut là encore être corrélé aux interactions charge-matrice plus importantes avec TESPT (interactions covalentes) qu'avec OCTEO (interactions Van Der Waals).

La quantité d'agent n'a pas d'effet notable sur la morphologie des agrégats. Ceci peut s'expliquer par l'éventuelle saturation de la surface de la ZeoSil1165MP pour une quantité nominale d'agent, c'est à dire 1 groupement TEOS/nm² de silice. En revanche, les distances de corrélations sont sensibles à la quantité d'agent. La maille de réseau augmente avec la quantité d'OCTEO, diminue avec la quantité de TESPT. Cet effet n'est pas évident à expliquer.

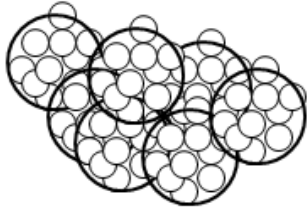


Agglomérat 	Agrégat 	Nano-particule élémentaire 	
<p>> 1 μm</p> <p>Très réductible par cisaillement mécanique (quantité \searrow à $\phi_{\text{SiO}_2} \nearrow$).</p> <p>Peu ou pas sensible au type et quantité d'agent.</p>	<p>$\approx 50 \text{ nm}$</p> <p>Réductible par cisaillement mécanique (Taille \searrow à $\phi_{\text{SiO}_2} \nearrow$).</p> <p>Avec TESPT, agrégats plus petits et compacts, en corrélation à plus courtes distances, qu'avec OCTEO.</p>	<p>$\approx 5 \text{ nm}$</p> <p>Fixé lors de la réaction de précipitation.</p> <p>Insensible au malaxage en général</p>	<p>$q \nearrow$ Tailles \searrow</p>

FIGURE 2.44: Résumé de l'évolution de l'organisation multi-échelle dans les systèmes industriels, en fonction des conditions de dispersion

2.5 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dispersion dans deux types de systèmes constitués de la même matrice (même SBR, même masse molaire $M_n=140\text{kg/mol}$) et préparés par deux voies différentes. Nous avons montré que les dispersions sont modulables en fonction de la quantité de silice, et des conditions d'agent de dispersion. Une simple lecture des spectres nous a permis de trouver des invariances et des différences avec ces paramètres. Pour une caractérisation plus fine et plus quantitative, la modélisation de nos spectres est un outil puissant, malgré certaines simplifications et la prudence avec laquelle elle doit être mise en œuvre.

Nous retrouvons des points communs entre les deux types de système. Concernant la structure, nous retrouvons des agrégats constitués de nanoparticules élémentaires assemblées. La morphologie de ces agrégats primaires est très sensible au type d'agent, mais pas à la quantité d'agent. Nous trouvons également un troisième type d'objets, plus grand que les agrégats primaires : agrégats secondaires dans les systèmes modèles, agglomérats dans les systèmes industriels, constitués d'agrégats eux-mêmes agrégés.

Les différences sont le résultat des deux voies de préparation différentes. Dans les systèmes industriels, la voie de malaxage a un effet sur les agglomérats et sur les agrégats. Les agglomérats peuvent être considérés comme des hétérogénéités dans la dispersion (défaut de broyage) par rapport aux agrégats. Les agrégats ont également une morphologie qui évolue avec la fraction de silice, c'est à dire le couple mécanique.

Dans les systèmes modèles, l'agrégat primaire est fixé indépendamment de la fraction de silice et résulte d'une compétition entre la cinétique d'évaporation, et l'importance relative des interactions charge-charge et charge-matrice modulée par le type d'agent. L'agrégation secondaire (agrégation d'agrégats primaires) peut être très importante, et est très dépendante de la quantité d'agent.

Nous avons finalement pu extraire de la DXPA des informations quantitatives, qui ne sont pas accessibles par la MET, notamment dans le cas des systèmes industriels.

Ces différentes dispersions devraient conduire à des différences de propriétés mécaniques qui seront étudiées dans les chapitres 4 et 6.

Chapitre 3

Conformation des chaines

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de la conformation des chaines de polymère, en présence de charges qui pourraient induire des changements dans leur conformation. Nous avons effectué ces mesures par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) dans les conditions dites de Contraste Moyen Nul (CMN) pour accéder au facteur de forme de la chaine isolée. Cette méthode exploite la variation de contraste neutronique avec des mélanges de chaines hydrogénées avec leur homologues deutériées.

En combinant ces mesures de conformation à la caractérisation des dispersions par Diffusion de rayons X aux Petits Angles (DXPA) et Microscopie Electronique en Transmission (MET), nous avons entièrement caractérisé l'influence de l'arrangement spatial des charges sur la conformation des chaines.

Pour des raisons qui seront développées au cours de ce chapitre, cette étude est restée limitée à des conditions très spécifiques : sur des systèmes modèles (voie de solution et charge Ludox) et avec une masse de chaine faible. Néanmoins, nous verrons que des informations importantes peuvent être acquises par cette méthode. Comme dans la partie précédente, les résultats seront discutés en fonction de la fraction de silice, du type et de la quantité d'agent.

3.1 Introduction

Dans un nanocomposite, il est envisageable que la conformation de chaines de polymère change quand on introduit les charges dans le bulk. Cette question fondamentale reste pourtant peu étudiée. La conformation des chaines est accessible par DNPA, en exploitant la possibilité d'effectuer de la variation de contraste. Des expériences ont ainsi été menées sur des systèmes modèles, rappelées dans la partie 1.5. Mais celles-ci restent rares et ne permettent pas de caractériser sans ambiguïté une influence des charges sur la conformation.

Nous avons expliqué que caractériser correctement cet effet nécessite deux conditions. La première est d'isoler proprement le signal de chaine, c'est-à-dire se placer dans des conditions telles que le signal de la charge est parfaitement éteint. La seconde est de

caractériser finement l'état de dispersion des charges, en termes de tailles d'objets et de distances de corrélations.

Dans ce chapitre, nous proposons donc une approche complète comprenant une mesure de la conformation par DNPA dans la Condition de Contraste Moyen Nul, et une caractérisation de la dispersion par DXPA et MET.

Une telle approche a été appliquée auparavant par différentes équipes sur des systèmes modèles PS/Silice [100, 101, 124]. Nous proposons de la reproduire pour nos systèmes SBR/Silice. Pour la compréhension des mécanismes de renforcement dans un élastomère, cette étude de la contribution des chaines constitue une étape importante.

3.2 Conformation d'un polymère linéaire

La conformation d'une chaîne de polymère dépend de ses interactions avec son environnement, c'est à dire son solvant. La condition de solvant dit Θ se définit par la compensation de l'ensemble des forces qui s'exercent sur la chaîne. Cette situation correspond à celle de la chaîne dans son fondu. Il existe plusieurs modèles de description de la conformation des chaines dans un fondu. Un modèle en particulier, celui de la chaîne gaussienne, décrira bien nos données expérimentales.

3.2.1 La chaîne gaussienne

Dans un fondu, la chaîne linéaire se comporte comme une pelote statistique. Elle est constituée de N monomères, de longueur a orientés de façon aléatoire. \vec{r}_i désignant le vecteur joignant les monomères i et j , le vecteur \vec{R}_0 joignant les extrémités de la chaîne est donné par :

$$\vec{R}_0 = \sum_i \vec{r}_i \quad (3.1)$$

Les monomères pouvant prendre toutes les orientations, la valeur moyenne de \vec{R}_0 est nulle. Mais la chaîne obéit à une statistique gaussienne. Sa distance bout-à-bout peut être définie à partir de l'écart quadratique moyen :

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle \quad (3.2)$$

Seuls les termes $i=j$ donnent une contribution non nulle, et on obtient :

$$R^2 = Na^2 \quad (3.3)$$

Le rayon de giration de la chaîne est défini par :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (3.4)$$

Soit, pour une trajectoire gaussienne, $R_g^2 = \frac{Na^2}{6}$

Le facteur de forme de la chaîne gaussienne est défini par la fonction de Debye :

$$P(q) = \frac{2}{(qR_g)^4} [\exp(-(qR_g)^2) + 1 - (qR_g)^2] \quad (3.5)$$

Dans le domaine $(qR_g) > 1$, on sonde en diffusion les tailles inférieures à celles de la chaîne. La décroissance de cette fonction en q^{-2} est alors, dans ce domaine, la caractéristique du comportement gaussien. Ceci explique l'utilisation courante de la représentation de Kratky ($q^2 I(q)$), qui donne un plateau pour $(qR_g) > 1$.

3.2.2 Mélange binaire de chaînes

Nous considérons maintenant un fondu où sont mélangés deux types de chaînes A et B de constitutions chimiques différentes.

La théorie de Flory-Huggins est à la base de la thermodynamique des mélanges de polymères. Sans la développer, rappelons ce qu'elle prévoit du comportement d'un tel mélange.

Dans un mélange de chaînes A et B, les interactions entre monomères différents (A-B) sont généralement moins favorables que celles entre monomères identiques (A-A et B-B). La miscibilité de polymères différents est donc limitée. Cette enthalpie de mélange est quantifiée par le paramètre d'interaction de Flory χ , qui représente l'enthalpie de formation d'une paire A-B. Le mélange est donc d'autant moins favorisé que :

- Les unités statistiques A et B ont naturellement une compatibilité limitée : facteur de Flory χ élevé ;
- Les paires d'unités statistiques A-B sont nombreuses : c'est le cas lorsque les chaînes sont longues (degrés de polymérisation N_a et N_b élevés) et/ou que les unités statistiques A et B sont en quantité comparables.

En particulier, dans les mélanges de chaînes hydrogénées avec leurs homologues deutérées, cette limitation peut être très pénalisante. Nous verrons ce qu'il en est concernant le SBR.

3.3 La méthode du contraste moyen nul

Cette méthode exploite la possibilité de varier le contraste entre les constituants d'un mélange grâce à la substitution du noyau d'hydrogène par un noyau de deutérium (pour plus de détails, cf. annexe A). Avec une matrice contenant des chaines hydrogénées (SBR-H) mélangées à leurs homologues deutériées (SBR-D) dans des proportions adéquates, le signal de la silice est éteint, et les termes d'interactions supprimés. Le signal mesuré est alors directement proportionnel au facteur de forme d'une chaine individuelle.

3.3.1 Principe

Considérons un mélange ternaire contenant des chaines H, des chaines D identiques au marquage près (même distribution de masse), et un solvant.

$P_H(q)$ et $P_D(q)$ sont les facteurs de formes respectifs des chaines H et D. Dans le cas de chaines D identiques aux chaines H (nature chimique et distribution de masse identique), nous considérons le facteur de forme de la chaine $P(q) = P_H(q) = P_D(q)$. S_HH , S_DD , S_HD sont les facteurs de structure inter- chaine. Dans le cas d'un mélange idéal de chaines (pas d'interactions entre chaines H et D), ces trois facteurs de structure sont égaux.

L'intensité diffusée par un mélange idéal de chaines H et de chaines D identiques au marquage près dans un solvant est alors donnée par l'équation 3.6 :

$$I(q) = (\rho_D - \rho_H)^2 * \phi_D * (1 - \phi_D) * \nu * \phi * N * P(q) + [\phi_D * \rho_D + (1 - \phi_D) * \rho_H - \rho_0]^2 * [\nu * \phi * N * P(q) + V * \phi^2 * S(q)] \quad (3.6)$$

où ρ_H , ρ_D , ρ_0 , sont les densités de longueur de diffusion respectives du SBR-H, du SBR-D et du solvant, ϕ_D est la fraction molaire de chaine de SBR-D, ν est le volume molaire du monomère H ou D, N est le degré de polymérisation, V est le volume total, ϕ est la fraction volumique totale en polymère. $P(q)$ et $S(q)$ sont respectivement le facteur de forme de la chaine et le facteur de structure inter-chaine.

Quand le contraste moyen entre le mélange de chaines et le solvant est égal à 0, c'est à dire lorsque :

$$[\phi_D * \rho_D + (1 - \phi_D) * \rho_H - \rho_0] = 0 \quad (3.7)$$

l'intensité diffusée est réduite au premier terme de l'équation 3.6.

$$I(q) = (\rho_D - \rho_H)^2 * \phi_D * (1 - \phi_D) * v * (1 - \phi_{SiO_2}) * N * P(q) \quad (3.8)$$

qui est directement proportionnel au facteur de forme $P(q)$ de la chaine. La condition de Contraste Moyen Nul est satisfaite et les corrélations inter-chaines ne sont pas observées.

La figure 3.1 résume de façon schématique le principe du Contraste Moyen Nul, avec la silice comme solvant.

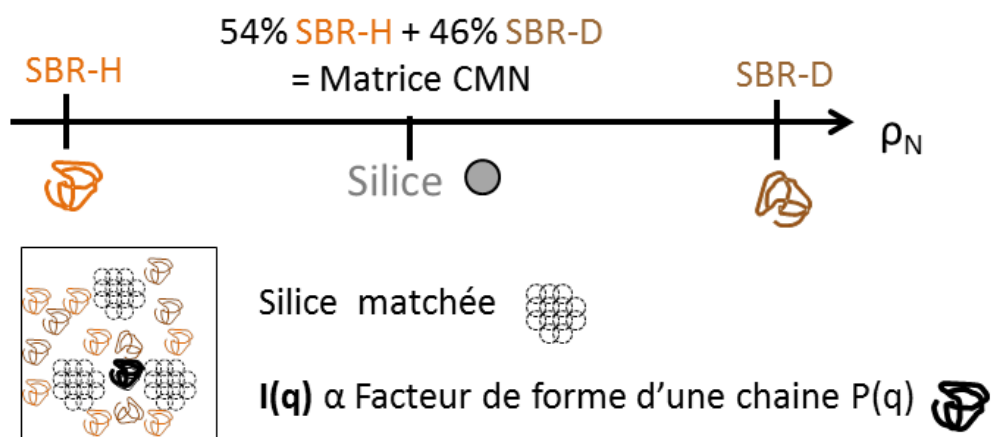


FIGURE 3.1: Principe du Contraste Moyen Nul, appliqué avec des chaînes de SBR-H et de SBR-D, et la silice comme solvant

3.3.2 Application à nos systèmes

Dans nos mélanges ternaires {SBR-H ; SBR-D ; SiO₂}, nous considérons la silice comme le solvant. La condition de Contraste Moyen Nul est alors respectée en donnant à ρ_0 la valeur de la densité de longueur de diffusion de la silice ρ_{SiO_2} .

Le tableau 3.1 récapitule les densités de longueur de diffusion des 3 constituants majoritaires :

Constituant	ρ (10^{10}cm^{-2})
SBR – H	0,59
SBR – D	6,74
SiO ₂	3,41

TABLE 3.1: Densités de longueur de diffusion neutroniques ρ des constituants majoritaires

Pour la silice, nous avons repris la valeur trouvée par A.El-Harrack dans sa thèse [125]. Les valeurs pour les SBR-H et SBR-D sont le résultat d'un calcul tenant compte de la composition du copolymère.

Pour réaliser la condition de Contraste Moyen Nul, la densité de longueur de diffusion du mélange de chaînes SBR-H et SBR-D doit être égale à celle de la silice, c.a.d. $3,41 \cdot 10^{10}\text{cm}^{-2}$. Cela correspond à un mélange de composition {54%v. SBR-H + 46%v. SBR-D} (Figure 3.1).

3.3.2.1 Limite de miscibilité des chaînes H et D

Une étape préliminaire à notre étude consiste à vérifier si la mesure est réalisable. Comme expliqué ci-dessus, une condition essentielle est que les chaînes soient parfaitement miscibles.

La méthode du Contraste Moyen Nul a été appliquée sur des systèmes SBR/Ludox préparés par voie de solution conformément au protocole décrit dans la partie 2.2.2.2, pour deux masses de chaînes.

Une première étude a été effectuée avec une masse de chaîne $M_n=40\text{kg/mol}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.2, à gauche. Dans la matrice purement hydrogénée, on voit la silice par contraste neutronique SBR/Silice. Les nanoparticules s'agrègent fortement, comme le montre l'absence de plateau à petits angles. Dans la matrice de composition {54%SBR-H+46%SBR-D}, on mesure le signal de la chaîne par contraste neutronique SBR-H/SBR-D. Dans l'échantillon constitué de cette matrice {54%SBR-H+46%SBR-D} chargé à 10%v. de silice, le signal est plus bas d'un facteur >10 à $0,003\text{\AA}^{-1}$ par rapport à son homologue de matrice purement hydrogénée, ce qui montre une extinction efficace du signal de la silice. Par ailleurs, la bonne superposition de ce signal sur celui de la matrice {54%SBR-H+46%SBR-D} montre que l'on isole bien le signal de la chaîne avec cette proportion H/D. La méthode du Contraste Moyen Nul sera donc applicable avec

$M_n=40\text{kg/mol}$. Dans la suite, nous appellerons **Matrice CMN** cette matrice de composition $\{54\%\text{SBR-H}+46\%\text{SBR-D}\}$.

La même étude a été réalisée avec la masse $M_n=140\text{kg/mol}$. Cependant les chaînes deutériées sont légèrement différentes : elles ont été fonctionnalisées en bout par des terminaisons "D3" (triethoxysilanes pour adhésion éventuelle avec la silice). Sur la figure 3.2 à droite, aucun plateau n'est visible à PA, ni pour la matrice CMN pure (en noir), ni en présence de charge (10%, en rouge). La très forte remontée du signal ($>q^{-3}$) traduit la démixtion des chaînes H et D pour $M_n=140\text{kg/mol}$, rendant impossible l'extraction d'une taille de chaîne. La méthode du Contraste Moyen Nul ne sera donc pas applicable avec cette masse de chaîne. L'origine de cette démixtion n'est sans doute ni les différences de microstructure (les tests effectués n'en montrent pas de fondamentales) ni la fonctionnalisation D3, mais très probablement la différence H/D, traduite par le paramètre de Flory χ . Ceci sera discuté plus bas.

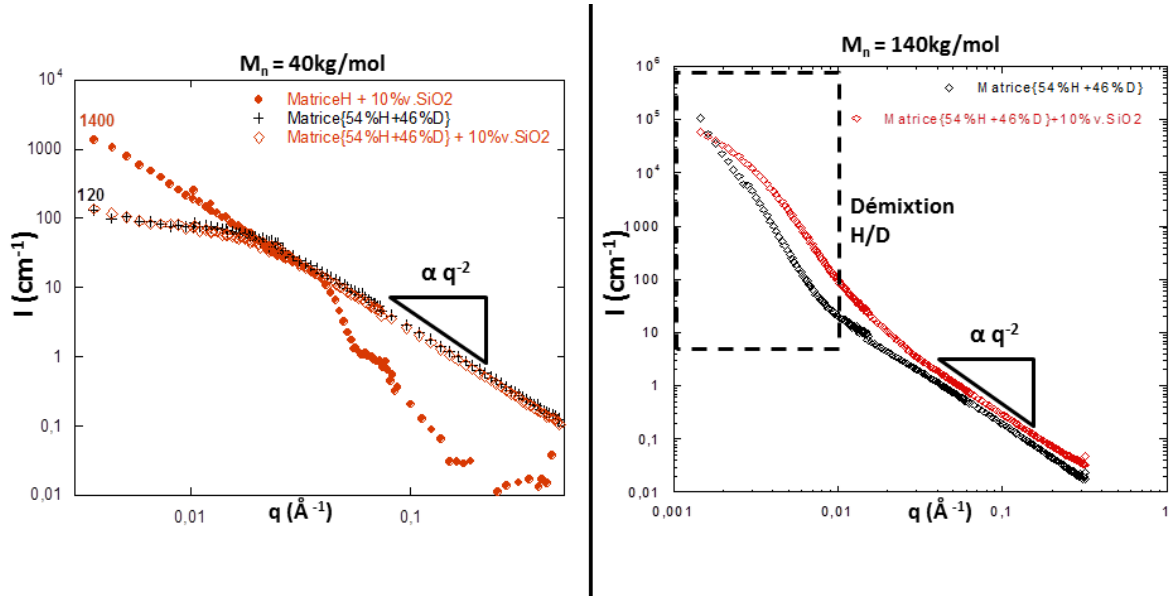


FIGURE 3.2: Test de la Méthode du Contraste Moyen Nul, avec la masse de chaîne $M_n=40\text{kg/mol}$ à gauche, avec la masse de chaîne $M_n=140\text{kg/mol}$ à droite

Notre étude sera donc limitée à la masse de chaîne $M_n=40\text{kg/mol}$, plus faible que celle du chapitre 2. Une première partie sera donc consacrée à l'étude de la dispersion avec la fraction de silice et l'agent avec cette nouvelle masse, avant d'en venir aux mesures de conformation.

3.3.2.2 Modélisation du signal de la matrice CMN

Nous venons de voir que les chaînes H et D peuvent avoir des interactions différentes des interactions H-H et D-D. Le mélange peut donc adopter un comportement différent de celui d'un fondu pur.

D'autre part, les chaînes H et D utilisées dans cette étude ne sont pas identiques (M_w différents), donc pas modélisables par la même fonction de Debye (équation 3.5). Leurs caractéristiques respectives sont résumées dans le tableau 3.2.

	M_n	M_w
SBR-H	40.000	41.700
SBR-D	40.000	59.180

TABLE 3.2: Caractérisation par GPC des chaînes H et D

Un modèle adéquat pour rendre compte des différences de masses H et D et de leurs interactions est celui de l'Approximation de la Phase Aléatoire (*Random Phase Approximation*), développée pour les mélanges de polymères par Edwards [126] et de Gennes [127].

L'intensité diffusée en DNPA par un mélange binaire de polymères est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{(\Delta\rho)^2\phi_H N_H V_H P_H(q)} + \frac{1}{(\Delta\rho)^2\phi_D N_D V_D P_D(q)} - \frac{2\chi}{(\Delta\rho)^2 V} \quad (3.9)$$

Elle est la somme de trois contributions :

- Les deux premiers termes représentent les deux contributions des chaînes H et D. Elles sont toutes les deux modélisées par le facteur de forme de Debye (équation 3.5) et leurs contributions sont pondérées par leur fraction volumique ϕ et leur degré de polymérisation N respectifs. V_H et V_D représentent les volumes molaires des monomères. De façon générale, on considère que le volume molaire est d'un monomère est insensible à la deutération (donc que $V_H = V_D = V$)
- Le troisième terme représente la contribution de l'enthalpie de mélange, quantifiée par le facteur de Flory χ .

$(\Delta\rho)^2$ représente le contraste neutronique entre les chaînes H et D.

Une simplification courante dans cette modélisation, consiste à considérer que les monomères H et D sont de même taille, ce qui revient à coupler les rayons de giration par les degrés de polymérisation : $(\frac{R_{g;H}}{R_{g;D}})^2 = \frac{N_{w;H}}{N_{w;D}}$. Dans la suite, nous ne considérerons donc que le rayon de giration de la chaîne H, que nous noterons simplement R_g .

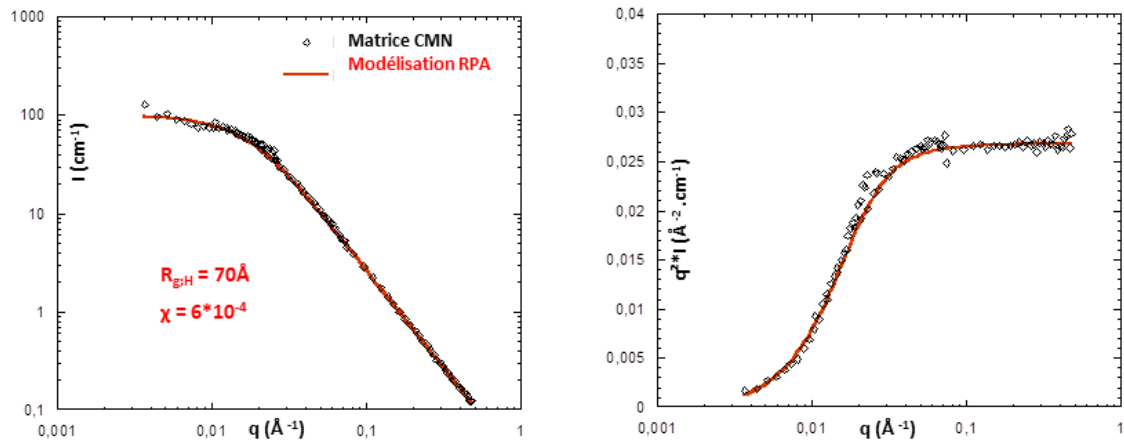


FIGURE 3.3: Modélisation du signal de la matrice CMN (en noir) par la *Random Phase Approximation* (en rouge). En représentation $I(q)$ à gauche, en représentation de Kratky $q^2 I(q)$, à droite.

Ce modèle nous permet d'extraire pour la matrice CMN pure des valeurs de référence : $R_g = 70 \text{\AA}$ et $\chi = 6 \cdot 10^{-4}$ (Figure 3.3). Nous regarderons l'évolution de ces deux grandeurs en présence des charges dans différents états de dispersion.

3.4 Corrélations dispersion/conformation

Le SBR-D est un produit dont la synthèse est très mal maîtrisée, et disponible en très faible quantité (quelques grammes). Pour cette raison, notre étude s'est limitée aux systèmes modèles (SBR/Ludox préparés par voie de solution). Dans un premier temps, nous discuterons de l'évolution de la dispersion avec la fraction de silice, le type et la quantité d'agent, caractérisée par DXPA et MET. Nous présenterons ensuite les mesures de conformation, et discuterons des changements induits par ces différentes dispersions.

3.4.1 Dispersion

Nous avons choisi de travailler avec 3 points de concentrations en silice correspondant à un système dilué (1%v.), un système concentré (10%v.) et un système proche de la démixtion (15%v.). Nous avons également choisi des conditions d'agent un peu différentes de celles du chapitre précédent : sans agent (série LS-SA), 1 et 4 quantités nominales d'OC-TEO (série LS-O1 et LS-O4), 1 et 0,5 quantité nominale de TESPT (série LS-T1 et LS-T0,5). En plus de modifier la dispersion, ces différentes quantités vont nous permettre de caractériser la contribution des agents en condition de CMN.

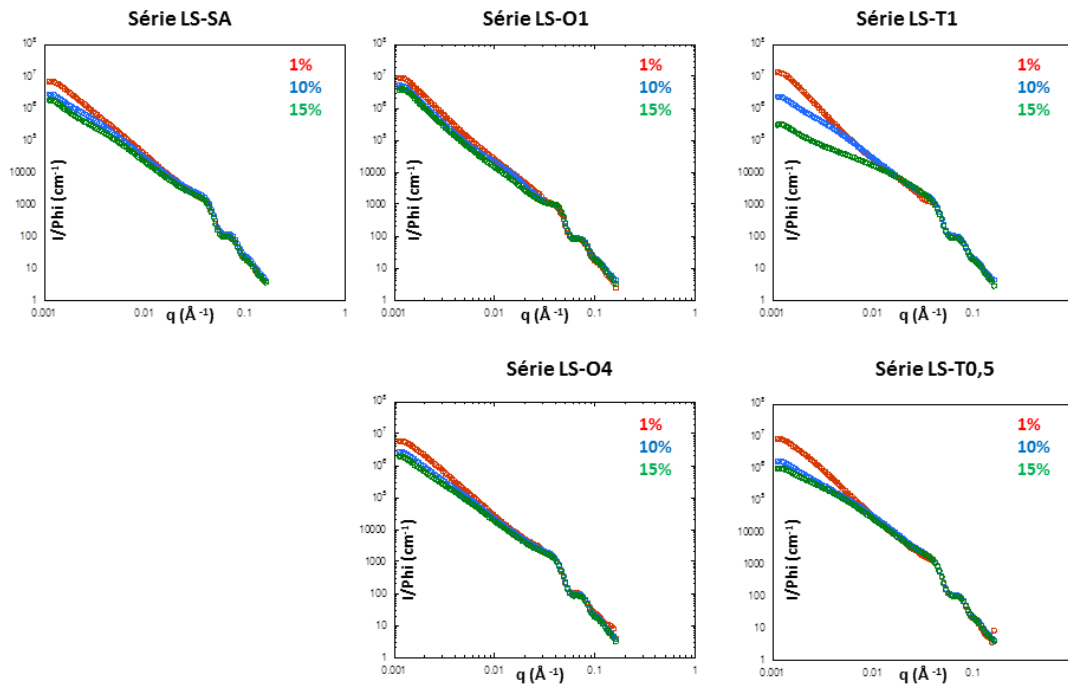
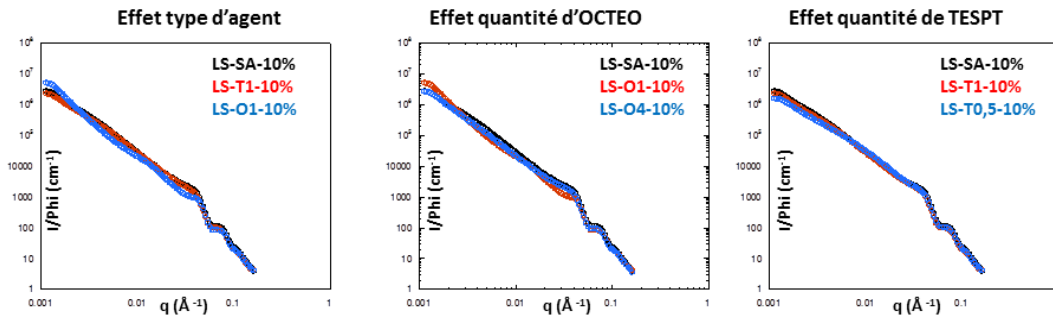
3.4.1.1 Caractérisation par DXPA

Pour l'ensemble des échantillons, quelles que soient la concentration en silice et la quantité d'agent, la forte remontée vers les petits angles et l'absence de plateau (Figure 3.4) montrent que les nanoparticules s'agrègent, en objets plus grands que la taille maximale observable.

Dans le domaine $q < \frac{2\pi}{2R_{NP}}$, il n'apparaît aucune inflexion notable du signal permettant de définir une taille ou distance de corrélation. Les faibles différences observées avec les dispersions sans agent (Figure 3.5) montrent qu'avec cette masse de chaîne, le mode d'agrégation est très peu sensible à la présence des agents.

Les systèmes modèles de masse molaire $M_n=40\text{kg/mol}$ présentent donc un mode d'agrégation très différent de leur homologues de masse molaire $M_n=140\text{kg/mol}$: un seul niveau d'agrégation s'étendant sur au moins 2 décades de longueur, et très peu sensible aux agents.

Une explication possible de cet effet peut être donnée dans la logique de la discussion de la partie 2.3.4. Une faible viscosité favorise l'agrégation. Une solution de chaînes courtes étant moins visqueuse qu'une solution de chaînes longues, les particules s'agrègent davantage dans les systèmes de masse $M_n=40\text{kg/mol}$.

FIGURE 3.4: Caractérisation par DXPA de la dispersion dans les systèmes de $M_n=40\text{kg/mol}$ FIGURE 3.5: Illustration de l'effet limité des agents dans les systèmes de $M_n=40\text{kg/mol}$

3.4.1.2 Caractérisation par Microscopie

La MET sur quelques échantillons confirme la présence importante d'objets plus grands que 100nm.

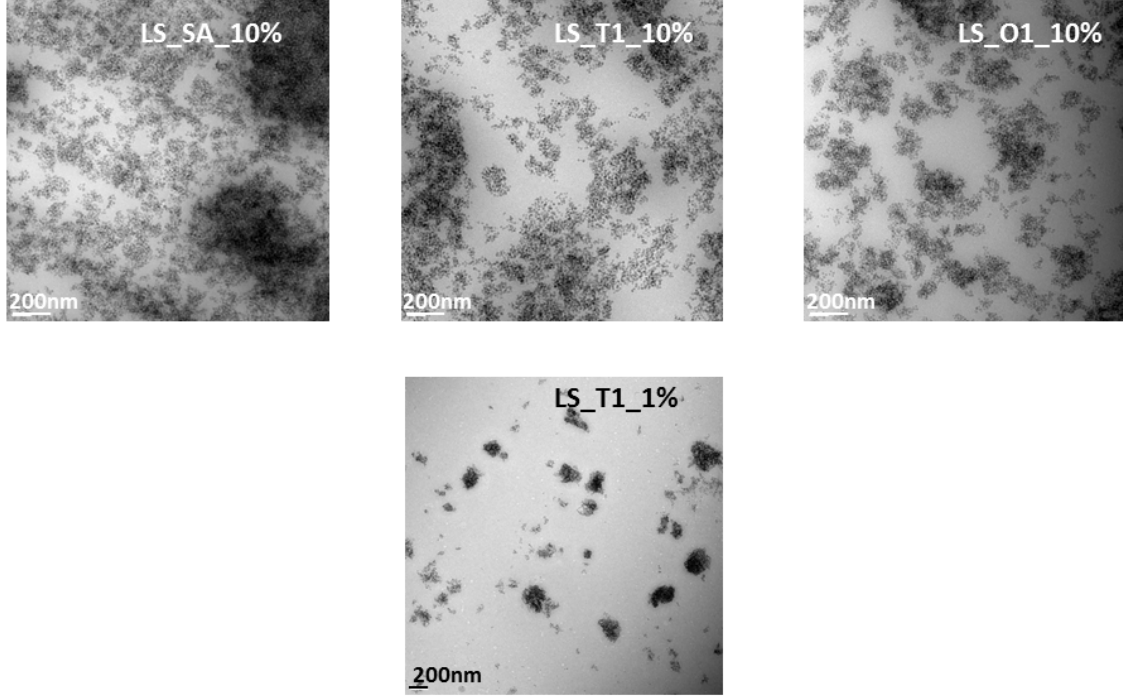


FIGURE 3.6: Images MET illustrant l'état d'agrégation dans les systèmes de $M_n=40\text{kg/mol}$

Elle montre surtout une large distribution de taille d'objets (de quelques dizaines à plusieurs centaines de nm), et l'absence de distance de corrélation bien définie. Les systèmes LS-O1-10% et LS-T1-10% surtout présentent une structure plus hétérogène, avec coexistence de zones sur-concentrées et sous-concentrées pouvant atteindre plusieurs centaines de nm.

3.4.1.3 Conclusion

La DXPA et la MET montrent que l'action des agents est très limitée avec la masse $M_n=40\text{kg/mol}$, contrairement à ce qui a été observée avec la masse $M_n=140\text{kg/mol}$ dans la partie 2.3. Les dispersions obtenues présentent deux caractéristiques principales :

- Des tailles d'objets très grandes par rapport à la taille de la chaîne : $\frac{R_{Agg}}{R_g} \gg 1$
 - Des distances de corrélation très grandes par rapport à la taille de chaîne : $\frac{d_{Inter}}{R_g} \gg 1$
- Nous allons voir maintenant l'influence de ce type de dispersion sur les conformations.

3.4.2 Conformation

Dans cette partie, nous allons surtout devoir comprendre si les écarts de signaux de DNPA entre les systèmes chargés et la matrice traduisent des changements dans la conformation, ou plutôt des écarts à la condition de Contraste Moyen Nul. A cette fin, nous nous appuierons encore une fois sur des modélisations.

3.4.2.1 Deux domaines de q

La figure 3.7 représente sur la série LS-T1 un comportement systématique des signaux avec q , observé dans toutes les autres séries. Conformément à l'équation 3.8, la représentation $\frac{I}{(1-\phi_{SiO_2})}$ (Figure 3.7, à gauche) permet de comparer directement les signaux des matrices indépendamment de la fraction de silice.

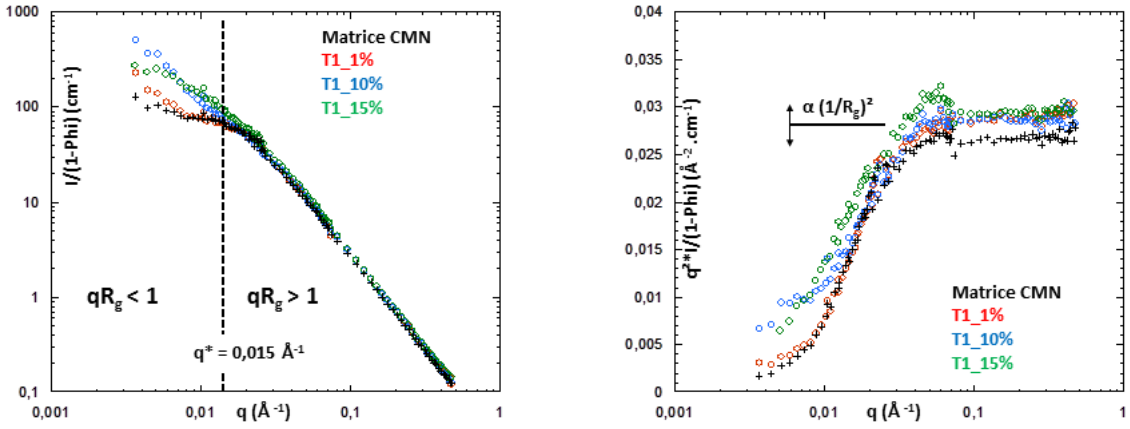


FIGURE 3.7: Comparaison des signaux en condition de CMN de la matrice pure et en présence de silice. A gauche, en représentation $I(q)$. A droite, en représentation de Kratky $q^2 I(q)$.

La valeur $q^* = 0,015 \text{Å}^{-1}$ délimite systématiquement deux domaines, où les signaux des échantillons chargés (en couleur) se comportent différemment par rapport à celui de la matrice CMN pure (en noir). Le rayon de giration de la chaîne H ayant été évalué à 70Å , ces deux domaines correspondent respectivement aux tailles plus petites ($qR_g > 1$) et plus grandes que le rayon de giration de la chaîne ($qR_g < 1$).

- **Dans le domaine $qR_g > 1$,** les signaux des échantillons chargés se superposent sur celui de la matrice (à la barre d'erreur expérimentale près), indépendamment des différences de dispersion observées avec la fraction de silice. Dans cette gamme de taille, la chaîne conserve donc un comportement gaussien et son rayon de giration R_g n'est pas modifié.
- **Dans le domaine $qR_g < 1$,** les signaux des échantillons chargés deviennent supérieurs à celui de la matrice CMN. Il existe plusieurs origines possibles à ces écarts que nous allons devoir discuter.

Les mêmes signaux dans la représentation de Kratky sont présentés sur la figure 3.7, à droite. Rappelons que cette représentation est très sensible à tout écart au signal usuel, donc très exigeante.

Dans cette représentation, la hauteur du plateau à $qR_g > 1$ est proportionnelle à $\frac{1}{R_g^2}$. La superposition des plateaux, à une erreur expérimentale de 10% près, confirme qu'il n'y a pas de variation notable du rayon de giration R_g . Elle met en évidence un autre écart à la matrice CMN : dans certains cas, elle exalte un pic, à une position constante $q_{Pic} = 0,048 \text{Å}^{-1}$. La figure 3.8 présente toutes les mesures où ce pic est observé. Il est spécifique aux systèmes concentrés ($\phi_{SiO_2} \geq 10\%$) et pour certaines condition d'agent. Nous en discuterons également l'origine.

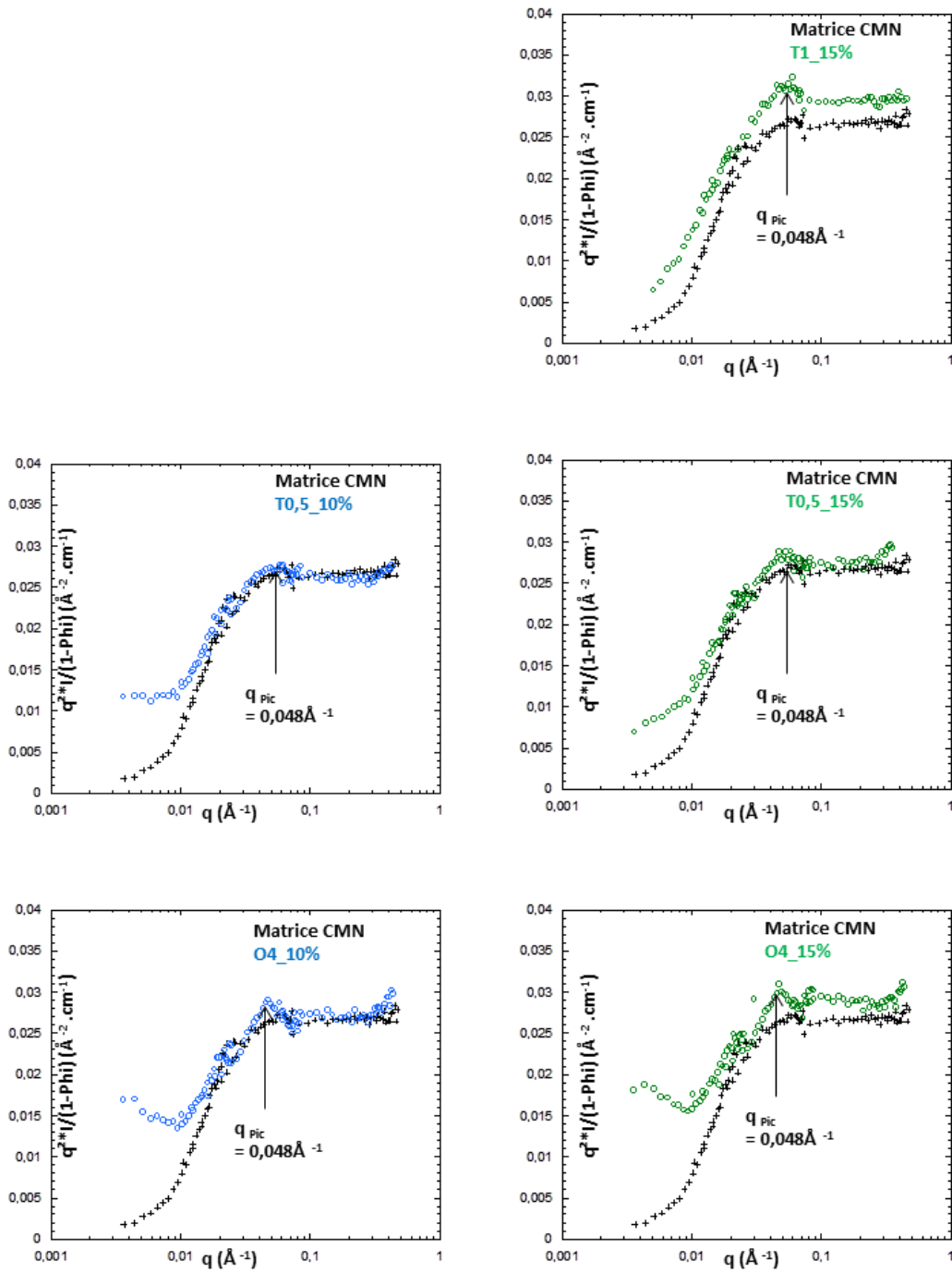


FIGURE 3.8: En représentation de Kratky, signaux en condition de CMN présentant un pic

3.4.2.2 Origine des écarts au signal de la chaine

Les deux écarts observés (excès d'intensité aux petits angles dans la représentation $I(q)$, et pic dans la représentation de Kratky) ont déjà été observés dans la littérature et diversement interprétés.

3.4.2.2.1 Excès d'intensité dans le domaine $qR_g < 1$

Elle peut provenir d'un changement des propriétés de la matrice (dans l'hypothèse d'un matching parfait), ou d'un écart à la condition de CMN (source de contraste).

1. Un changement des propriétés de la matrice

Dans le cadre de la RPA, à rayon de giration R_g ajusté, le comportement dans le domaine $qR_g < 1$ est régi par les interactions H/D, c'est à dire le facteur de Flory χ . Une augmentation de χ va dans le sens d'une augmentation du signal à petits angles.

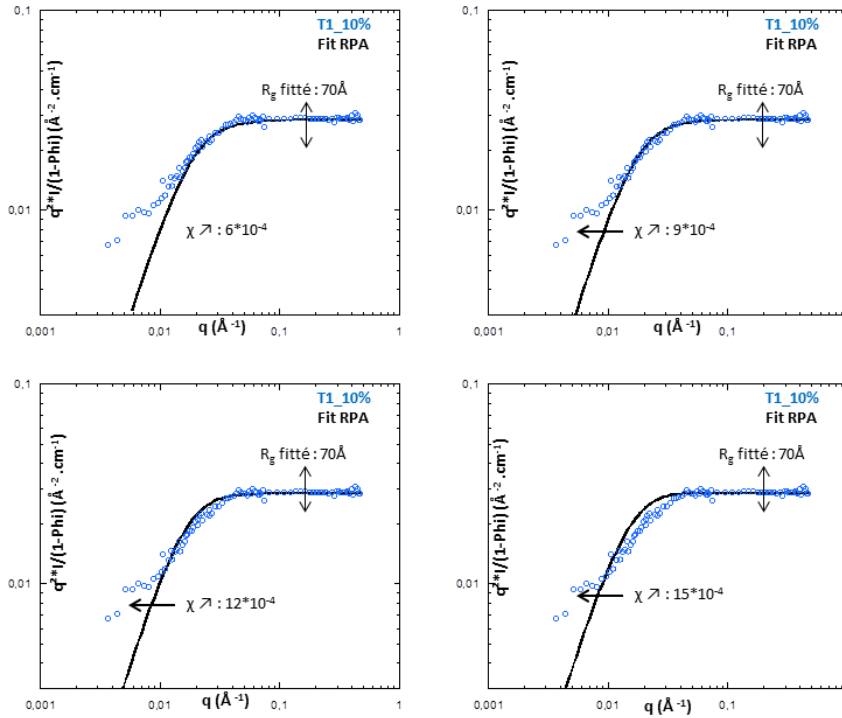


FIGURE 3.9: En représentation de Kratky, illustration de l'influence du paramètre χ sur le signal à $qR_g < 1$

La figure 3.9 montre, en représentation de Kratky, l'influence du paramètre χ dans ce domaine $qR_g < 1$. Cet exemple montre que la RPA ne rend pas compte du comportement à petits angles. Cet excès d'intensité n'est pas dû simplement à une augmentation des interactions H/D.

2. **Une source de contraste (contribution additive)** : des structures de grande taille dont la densité de longueur de diffusion s'écarte de la valeur moyenne ($\bar{\rho} = 3,41 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$).

a) **Contraste Agent- $\bar{\rho}$** :

Il est envisageable que les molécules d'agents silanisés, à l'état greffé ou non sur la silice, puissent co-condenser et former de grands objets dont on verrait la contribution au signal à Petits Angles.

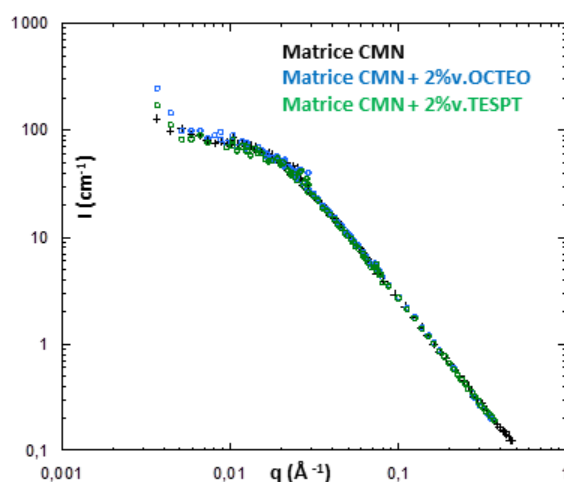


FIGURE 3.10: Evaluation de la contribution des agents en condition de CMN

Nous avons vérifié cette hypothèse, en comparant le signal de la matrice CMN pure, et de la matrice CMN dans laquelle ont été introduits les mêmes quantités d'agent présentes dans les systèmes LS-T1-10% et LS-O1-10% (Figure 3.10). Les écarts sont insignifiants comparés à ceux observés en présence des charges. La contribution des agents au signal est donc négligeable.

b) Contraste Chaine- $\bar{\rho}$:

L'étude préliminaire a montré que la miscibilité des chaines H/D est limitée dans le cas de chaines plus grandes. Il est donc envisageable qu'il y ait une démixtion partielle des chaines H et D avec la masse $M_n=40\text{kg/mol}$, celles-ci s'organisant en domaines de grande taille et de densités de longueur de diffusion différente de la valeur moyenne $\bar{\rho} = 3,41 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (Figure 3.11).

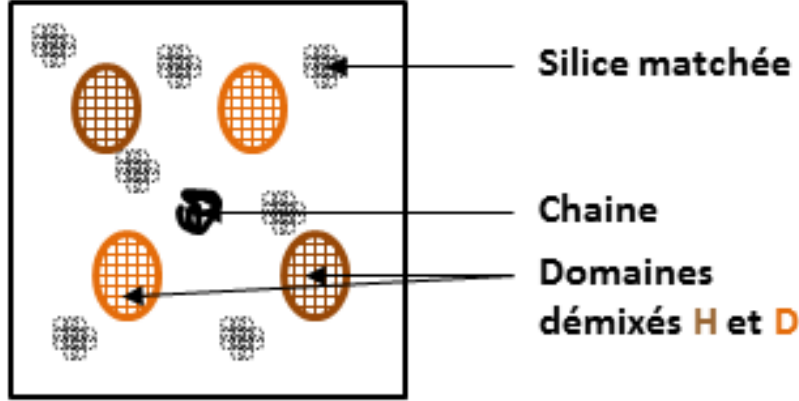


FIGURE 3.11: Hypothèse de démixtion partielle des chaines H/D

	ρ (10^{10}cm^{-2})	Contraste avec milieu (cm^{-4})
Milieu	3,41	
SBR – H	0,59	$(2,82 \cdot 10^{10})^2$
SBR – D	6,74	$(3,33 \cdot 10^{10})^2$

TABLE 3.3: Densités de longueur de diffusion neutroniques dans le mélange démixé

Pour tester cette hypothèse, nous testons une modélisation complète du signal DNPA comprenant la contribution de la chaine donnée par l'équation 3.8, et la contribution de ces domaines modélisée à petits angles par la fonction de Guinier ci-dessous (3.10) :

$$I_{\text{Domaines}}(q) = (\Delta\rho)^2 \phi_{\text{Domaine}} * \frac{4}{3} \pi R_{g;\text{Domaine}}^3 \times \exp\left(-\frac{q^2 R_{g;\text{Domaine}}^2}{3}\right) \quad (3.10)$$

Où

- $(\Delta\rho)^2$ est le contraste entre la chaine H ou D et le milieu. Ces deux contrastes sont un peu différents (Tableau 3.3), nous prenons une valeur moyenne : $(\Delta\rho)^2 = (3,1 \cdot 10^{10})^2 \text{ cm}^{-4}$
- ϕ_{Domaines} est la fraction volumique de domaines démixés
- $R_{g;\text{Domaine}}$ est le rayon de giration de ces domaines

La qualité de cette modélisation sur la figure 3.12 montre que cette hypothèse des domaines démixés est plausible. Elle illustre également qu'une très faible fraction de ces domaines ($\approx 400\text{\AA}$; $\approx 0,1\%$) suffit à provoquer cet excès d'intensité par rapport à la matrice CMN non démixée.

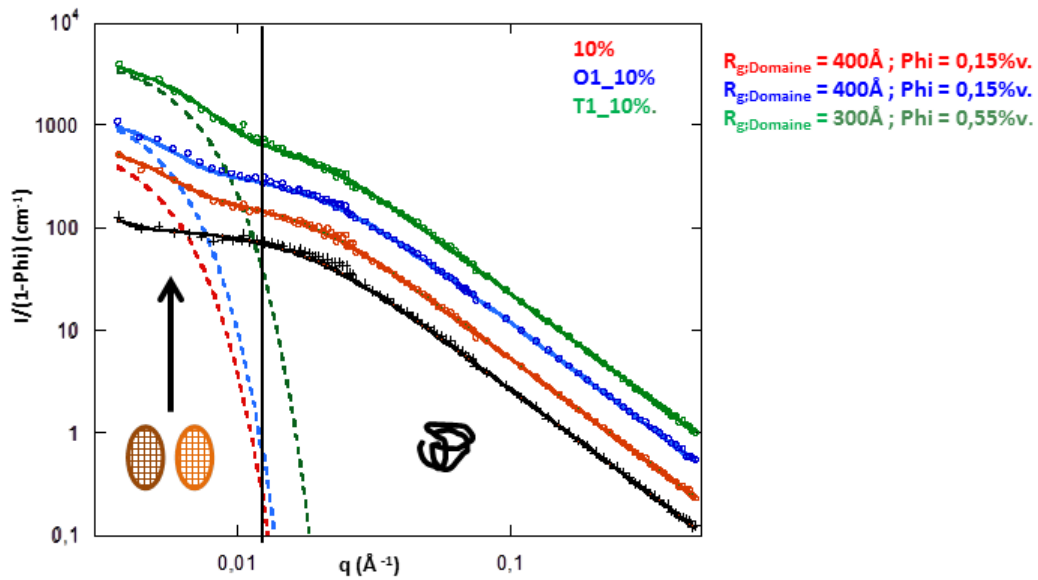


FIGURE 3.12: Modélisation des mélanges avec domaines démixés

L'excès d'intensité dans le domaine $qR_g < 1$ est donc probablement dû à une démixtion partielle des chaînes H et D, induite par la silice. Nous verrons dans la partie analyse comment évoluent ces tailles et quantités de domaines avec la dispersion.

3.4.2.2.2 Pic à $q_{Pic} = 0,048\text{\AA}^{-1}$ en représentation de Kratky

Dans l'espace direct, ce pic correspond à une distance d'interaction de $\frac{2\pi}{q_{Pic}} = 130\text{\AA}$. Celle-ci ne correspond ni à la distance d'interaction de 2 nanoparticules au contact ($2 \times 76 = 152\text{\AA}$), ni de 2 chaines en pelote non interpénétrés ($2 \times 70 = 140\text{\AA}$). Il est spécifique à des fractions de silice élevées : 15% et même 10% dans le cas des séries T0,5 et O4. Ce type de pic a déjà été observé dans la littérature [97, 100]. Les auteurs l'ont interprété comme un pic de corrélation, sans toutefois pouvoir préciser de quel type de corrélation il s'agit. Mais la présence de ce pic traduit sans ambiguïté un écart à la condition de contraste moyen nul, c'est à dire une non extinction des termes de corrélation contenus dans le deuxième terme de l'équation (3.6).

1. Un pic de corrélation inter-nanoparticules :

Cette hypothèse est plausible, même si la valeur correspondante dans l'espace direct (130\AA) ne correspond pas exactement à la distance centre à centre de 2 nanoparticules au contact. Les dispersions sont toutes dans des états de forte agrégation, et le signal de la silice augmente proportionnellement à la fraction de silice. Ceci permet d'expliquer pourquoi le défaut d'extinction de la silice est d'autant plus visible que la fraction de silice augmente.

2. Un pic de corrélation inter-chaines :

Cette hypothèse est difficilement discutable, car il n'existe aucune littérature sur la forme typique du pic d'interaction entre deux chaines de polymère en conformation de pelote gaussienne. Et dans notre cas, comme le rayon de la nanoparticule et le rayon de giration de la chaine sont très proches, il est difficile de découpler ces corrélation inter-chaines des corrélations inter-nanoparticules.

3. Un pic de corrélation nanoparticule-chaine :

Cette hypothèse nous paraît la moins plausible. Dans un mélange où les nanoparticules sont environnées de chaines réparties de façon relativement homogène, l'existence de distances de corrélation nanoparticule-chaine est difficilement concevable.

Ce pic est donc la signature d'une extinction imparfaite de la silice, particulièrement visible à haute concentration. La figure 3.8 montre tous les échantillons où ce pic apparaît. En particulier, dans les séries T0,5 et O4, il est très marqué dès 10%. Comme les dispersions sont très comparables, et la composition {54%SBR-H+46%SBR-D} rigoureusement respectée, cela montre que l'extinction systématique du signal de la silice est difficile dans ce système. Ceci peut avoir pour cause les interactions spécifiques légèrement différentes de la silice avec les chaines H et les D, ou bien l'existence de petits domaines démixés qui sont pas en CMN avec la silice." Notons néanmoins qu'il s'agit d'un effet ténu visible surtout dans la représentation de Kratky, qui magnifie la diffusion à grand q . Les deux origines physiques possibles de ce pic sont les corrélations inter-nanoparticules et les corrélations inter-chaines. Nous ne chercherons pas à le modéliser.

3.4.2.3 Analyse

Dans cette partie, nous cherchons des corrélations entre l'état de la matrice et la dispersion.

Nous modélisons donc nos spectres en CMN comme la somme du signal de la matrice CMN donné par l'équation 3.9, et du signal des domaines démixés donné par l'équation 3.10. Dans le cas d'un matching imparfait, cette modélisation néglige le pic discuté dans la partie précédente. La figure 3.13 présente les meilleures modélisations, le tableau 3.4 résume les paramètres associés.

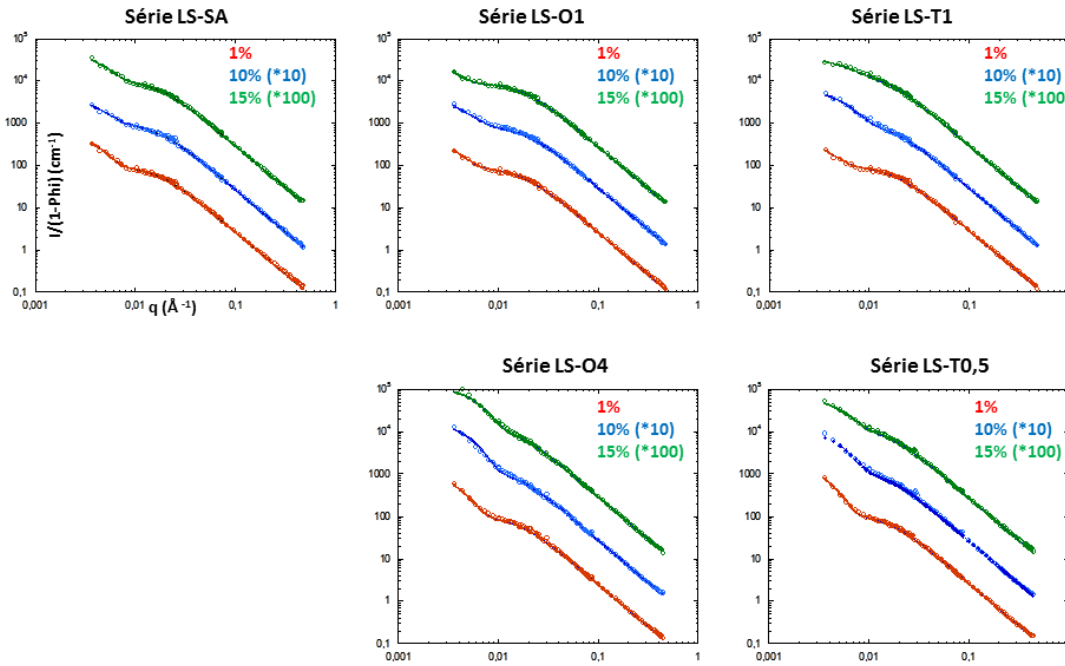


FIGURE 3.13: Modélisation des spectres en CMN, avec signaux de chaînes pures et de domaines démixés H et D

Ces modélisations appellent plusieurs remarques :

- **Sur le rayon de giration R_g de la chaîne :**

Les modélisations confirment que le rayon de giration de la chaîne ne change pas en présence de silice ($70\text{\AA} \pm 5\%$), quelle que soit la dispersion.

- **Sur le facteur de Flory χ :**

Il est évalué très précisément grâce à la représentation de Kratky (démarche illustrée par la figure 3.9). Son évolution semble couplée à la quantité des domaines. Il est plus élevé dans les systèmes où les quantités de domaines sont plus élevées.

- **Sur les quantités des domaines :**

A fraction de silice croissante, ils semblent devenir plus petits et nombreux. Leur fraction est particulièrement élevée dans les séries LS-T0,5 et LS-O4 où le matching est le moins réussi.

Agent	ϕ_{SiO_2}	Matching	Chaîne		Domaines	
			R_g (Å)	χ (*10 ⁻⁴)	$R_{g;Domaine}$ (Å)	$\phi_{Domaines}$ (%v.)
SA	1%	OK	70	6	450	0,2
	10%	OK	70	7	400	0,15
	15%	OK	67	8	400	0,2
O1	1%	OK	70,5	4	500	0,1
	10%	OK	66	4	400	0,15
	15%	OK	68	4	600	0,05
T1	1%	OK	67,5	6	475	0,1
	10%	OK	67,5	8	310	0,15
	15%	Imparfait	67	15	320	0,18
O4	1%	OK	72	7	450	0,35
	10%	Imparfait	69	12	350	1,2
	15%	Imparfait	67	12	300	1,2
T0,5	1%	OK	70	9	470	0,5
	10%	Imparfait	71	11	350	0,7
	15%	Imparfait	69	11	330	0,5

TABLE 3.4: Résumé des modélisations des spectres en CMN

3.5 Résumé

Les systèmes SBR/Ludox de faible masse molaire ($M_n = 40\text{kg/mol}$) préparés par voie de solution donnent des dispersions très agrégées et peu modifiables par les agents. Les dispersions obtenues sont très ressemblantes, caractérisées par :

- Des tailles d'agrégat très grandes devant le rayon de giration de la chaîne
- Des distances inter-agrégat très grandes devant le rayon de giration de la chaîne

Malgré une faible miscibilité, et une démixtion encouragée en présence de silice, le rayon de giration de la chaîne en présence des charges est mesurable en condition de Contraste Moyen Nul. Il ne présente aucune variation notable. Les charges n'ont pas d'influence à grande distance (distances plus grandes que le rayon de giration de la chaîne) sur la conformation des chaînes.

Ceci suggère, qu'au repos, la chaîne n'est pas précontrainte par les charges. Dans ces systèmes, les chaînes ont probablement une contribution faible aux propriétés de renforcement.

Chapitre 4

Propriétés mécaniques

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats sur les propriétés mécaniques des systèmes dont les dispersions ont été caractérisées dans le chapitre 2, et comment les charges modifient ces propriétés par rapport au polymère pur.

Nous nous sommes exclusivement intéressés à la propriété de visco-élasticité linéaire dans la gamme de température d'usage d'un caoutchouc, c'est à dire au-dessus de sa température de transition vitreuse.

Dans le chapitre précédent, nous n'avons relevé aucune contribution de la conformation des chaînes au repos, mais dans des conditions très spécifiques : systèmes modèles, avec masse de chaînes faible $M_n=40\text{kg/mol}$. Nous ne savons pas à quel point ce résultat est transposable à nos systèmes de masse $M_n=140\text{kg/mol}$.

Dans ce chapitre, nous proposons donc de regarder l'effet de l'introduction des charges sur la réponse visco-élastique linéaire, et comment celle-ci évolue avec la fraction de silice, le type et la quantité d'agent. Notre objectif est d'établir des corrélations quantitatives entre la dispersion et la mécanique ; celles-ci seront développées dans le chapitre 6.

4.1 Introduction

L'interprétation du renforcement dépend à la fois des caractéristiques propres au système (nature de la charge, état de dispersion) et des conditions de mesures (amplitude et fréquence de déformation, température).

Nous avons choisi d'étudier **la réponse visco-élastique linéaire**, par Analyse Mécanique Dynamique (*Dynamic Mechanical Analysis*) à faible déformation.

La DMA permet de mesurer la réponse fréquentielle du matériau à température et faible déformation imposée. Elle va montrer dans quel domaine de fréquence le réseau de charges modifie la réponse viscoélastique, ces domaines de fréquence correspondant à différents types de mouvements macromoléculaires. Pour des raisons techniques, nous avons travaillé en géométrie plan-plan : elle est relativement facile à mettre en œuvre, et particulièrement adaptée pour des échantillons de faible module et qui ont tendance à fluer. Les détails de cette technique sont donnés en annexe C.

Nous proposons de regarder d'abord les fondus purs pour voir l'influence de la voie de préparation. Par la suite, nous regarderons dans les systèmes modèles, puis les systèmes industriels, l'évolution de la réponse viscoélastique avec la fraction de silice, le type et la quantité d'agent.

4.2 Réponse visco-élastique linéaire

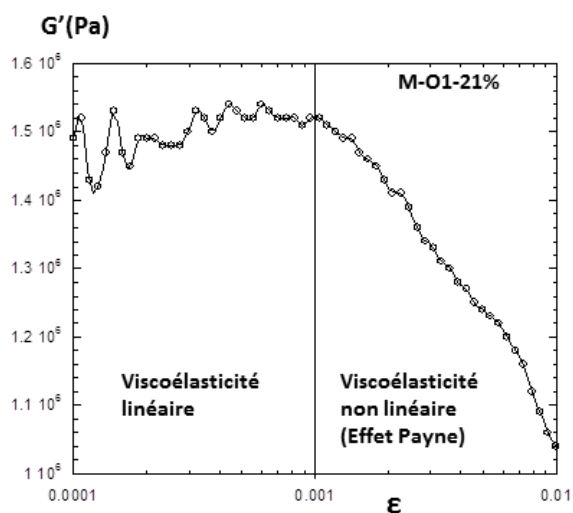


FIGURE 4.1: Définition du domaine de linéarité par un balayage en déformation

Nous avons au préalable défini le domaine de viscoélasticité linéaire grâce à un balayage en déformation à 100Hz (Figure 4.1). $\epsilon=10^{-3}$ étant la limite de linéarité pour le système le plus chargé de notre étude (M-O1-21%), cette amplitude de déformation est dans le domaine de linéarité pour tous nos systèmes.

Nous effectuons donc des balayages en fréquence (10^2 à 10^{-2} Hz), à déformation imposée ($\epsilon=10^{-3}$) et température imposée.

4.2.1 Le SBR non chargé

4.2.1.1 Le SBR pur

Nous regardons ici la réponse viscoélastique du SBR pur, qui n'est pas passé par les deux voies de synthèse décrites au chapitre 2. Grâce au principe de superposition temps-température [128], il est possible de construire la courbe maitresse du SBR. La figure 4.2 montre la courbe maitresse obtenue avec comme température de référence $T_0=50^\circ\text{C}$ (Figure 4.2, à gauche), et les coefficients $C1$ et $C2$ introduits dans la loi WLF pour modéliser les coefficients de glissement en fréquence a_{T/T_0} (Figure 4.2, à droite). Le principe de construction de cette courbe maitresse est expliqué en annexe C.

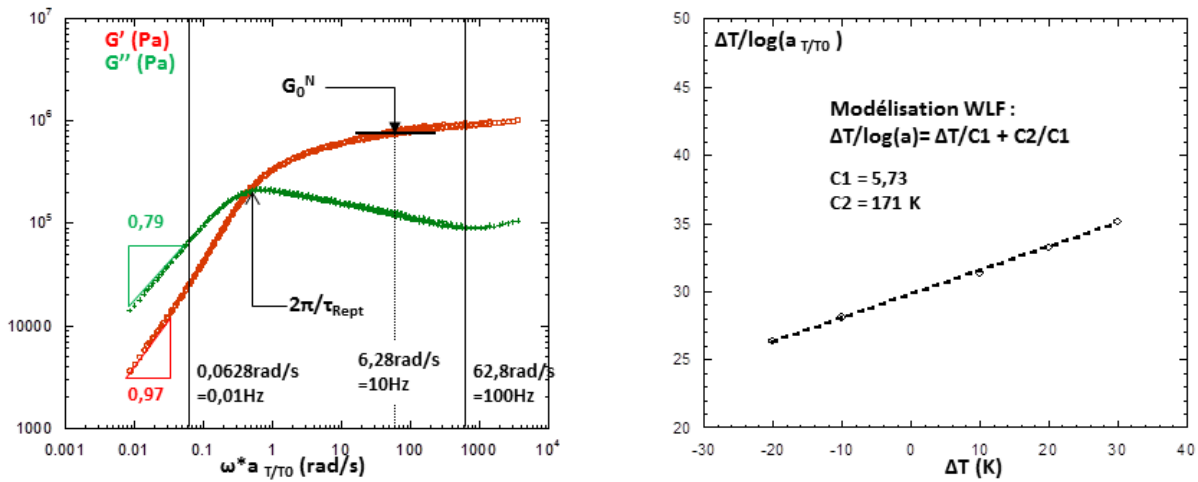


FIGURE 4.2: Courbe maitresse du SBR2227 de $M_n=140\text{kg/mol}$ à la température de référence $T_0=50^\circ\text{C}$ (à gauche) et modélisation des coefficients a_{T/T_0} par la loi WLF (à droite)

Nous observons sur la figure 4.2 à gauche le comportement viscoélastique classique d'un élastomère non réticulé à l'état fondu. Aux plus hautes fréquences, G' varie très faiblement avec la fréquence. Il atteint un plateau à une valeur G_0^N , liée à la masse entre enchevêtrement M_e par la relation :

$$G_0^N = \frac{4}{5} \times \frac{\rho RT}{M_e} \quad (4.1)$$

Nous nous plaçons à la fréquence $f=10\text{Hz}$ (soit $\omega=62.8$ rad/s) pour estimer G_0^N et M_e . G_0^N valant $7.75 \cdot 10^5 \text{Pa}$ à 10Hz, avec $\rho=1.0 \cdot 10^3 \text{kg/m}^3$, nous obtenons $M_e = 2.7 \text{kg/mol}$. Cette valeur est comparable à celle rapportée dans la littérature [129]. Elle est beaucoup plus proche de celle du polybutadiène ($\approx 2.0 \text{kg/mol}$ pour le 1,4-PB) que de celle du polystyrène ($\approx 18.0 \text{kg/mol}$), ce qui est cohérent avec la constitution du copolymère où le polybutadiène est majoritaire (74%wt. soit 81%v.).

Le module de perte G'' , beaucoup plus faible que le module élastique G' , montre qu'à haute fréquence, le comportement élastique domine sur le comportement visqueux.

La faible polydispersité du polymère ($I_P=1,1$) se manifeste sur la courbe G'' par un maximum local bien défini.

Dans la limite des très basses fréquences, la théorie prévoit que G' chute en ω^2 et G'' en ω^1 . Ces deux régimes ne sont pas atteints dans notre fenêtre d'observation. Mais nous voyons l'intersection des courbes G' et G'' qui permet de calculer un temps de reptation $\tau_{Rept} = \frac{2\pi}{\omega_{Rept}}$. Nous estimons $\tau_{Rept} = 14s$ à la température de référence $50^\circ C$.

Nous pouvons également extraire une taille caractéristique qui servira à notre discussion dans le dernier chapitre : le diamètre D du tube de reptation. Celui-ci est lié au nombre de monomères entre enchevêtrements N_e et à la longueur a du monomère par la relation : $D^2 = N_e \frac{a^2}{6}$. Le rayon de giration de la chaîne étant par ailleurs donné par : $R_g^2 = N \frac{a^2}{6}$, nous pouvons déduire $D = R_g \sqrt{\frac{N_e}{N}} = R_g \sqrt{\frac{M_e}{M}}$. Nous trouvons ainsi pour le diamètre du tube : $D = 70 \sqrt{\frac{2,7}{40}} = 18 \text{\AA}$.

Nous pouvons par la même occasion évaluer le rayon de giration de la chaîne de masse 140 kg/mol , à partir de celui trouvé dans le chapitre 3 pour la chaîne de masse 40 kg/mol : $R_g = 70 \sqrt{\frac{140}{40}} = 130 \text{\AA}$, pour la masse 140 kg/mol .

4.2.1.2 L'influence de la voie de préparation

La figure 4.3 permet de comparer la réponse rhéologique à 50 ° C des deux systèmes non chargés. La matrice industrielle (en rouge) a subi le protocole de malaxage décrit dans la partie 2.2.3.2, tandis que la matrice modèle a subi le protocole de dissolution et séchage à haute température décrit dans la partie 2.2.2.2.

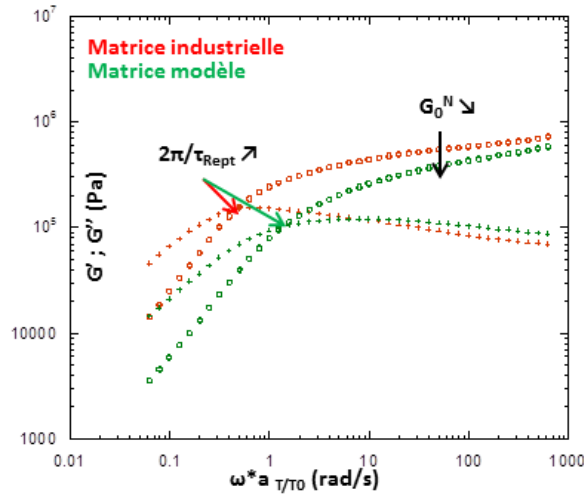


FIGURE 4.3: Réponse viscoélastique linéaire à T=50 ° C de la matrice industrielle (en rouge) et de la matrice modèle (en vert)

La matrice modèle présente deux différences remarquables par rapport à son homologue industrielle :

- Un plateau caoutchoutique plus bas pour la matrice modèle ($G_0^N = 3,83 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, contre $7,75 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ pour son homologue industrielle) ;
- Une intersection (G' ; G'') à plus haute fréquence, c'est à dire un temps de reptation plus court ($\tau_{Rept} = 5 \text{ s}$, contre 14s pour son homologue industrielle).

Contrairement au protocole par voie de malaxage, le protocole par voie de solution modifie considérablement la réponse visco-élastique par rapport au polymère brut. La diminution du module au plateau caoutchoutique, la diminution du temps terminal peuvent s'expliquer par une diminution de la densité d'enchevêtrements à l'issue de la voie de solution. Les chaînes sont désenchevêtrées lors de la dissolution de la matrice à 10%v dans le DMAc et les enchevêtrements ne sont pas intégralement reconstitués à la fin du séchage. Concernant le temps de reptation, sa diminution pourrait également être due à l'éventuelle présence de solvant résiduel.

Dans la suite, nous parlerons du renforcement par rapport au système non chargé issu de la même voie de préparation.

4.2.2 Les nanocomposites

Comme pour le SBR non chargé, nous avons cherché à appliquer le principe de superposition temps-température sur les systèmes chargés pour obtenir la réponse visco-élastique sur la plus large gamme de fréquence possible, notamment vers les plus basses fréquences.

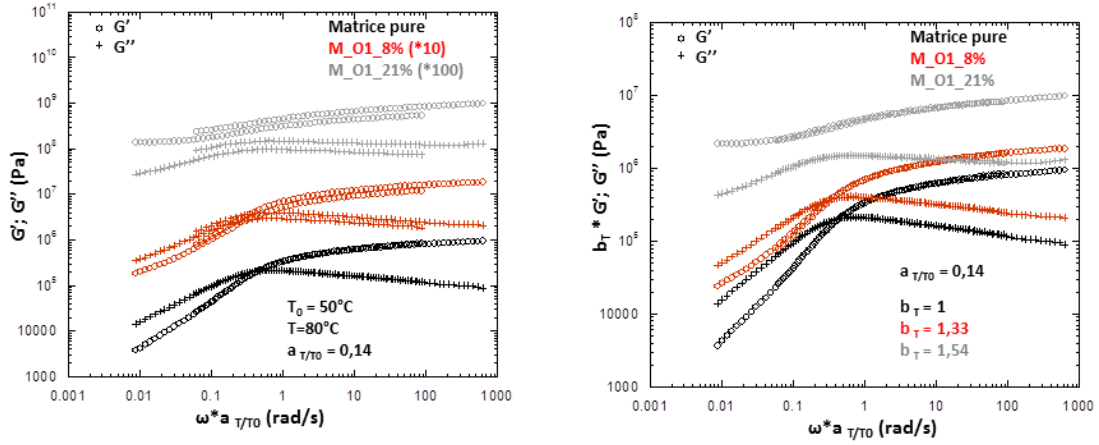


FIGURE 4.4: A gauche, réponse viscoélastique linéaire à 50 ° C et 80 ° C en fonction de la variable réduite $a_{T/T_0}\omega$. A droite, avec facteur de raccord vertical b_T .

La figure 4.4 à gauche montre la réponse à 50 et 80 ° C pour la matrice industrielle et deux systèmes chargés en fonction de la variable réduite $a_{T/T_0}\omega$. De façon systématique, pour les systèmes chargés, les deux portions de courbes ne se raccordent jamais en appliquant simplement le facteur de glissement horizontal a_{T/T_0} obtenu pour le polymère pur.

La figure 4.4 à droite montre que l'ajout d'un facteur de glissement vertical b_T , dépendant de la fraction de silice, permet d'obtenir ce raccord.

Ce phénomène a déjà été rapporté dans la littérature [57, 122, 130, 131]. Deux types d'explications sont couramment avancées :

- La forme de l'échantillon chargé change avec la température ; il subit une expansion thermique ;
- La phase polymère et le réseau de charge ont chacun une réponse visco-élastique propre. Leur importance relative diffère avec la fréquence et/ou la température, mais seule la première obéit au principe de superposition temps-température [132].

Il est possible que ces deux effets coexistent, et il n'y a aucun moyen de les découpler dans la mesure.

Pour ne pas avoir à gérer ce phénomène, nous choisissons d'effectuer un balayage en fréquence de 10^{-2} à 10^2 Hz à une seule température : $T_0=50$ ° C. Cette gamme de fréquence bien qu'étroite nous permettra d'observer les changements typiques de la réponse visco-élastique en présence des charges.

4.2.2.1 Systèmes modèles

La figure 4.5 montre pour exemple sur la série modèle LS-O1 des évolutions typiques dans ce type d'étude, et que l'on retrouve dans les autres séries modèles. De façon générale, G' et G'' augmentent avec la fraction de silice, et l'effet des charges sur la réponse visco-élastique diffère avec la fréquence.

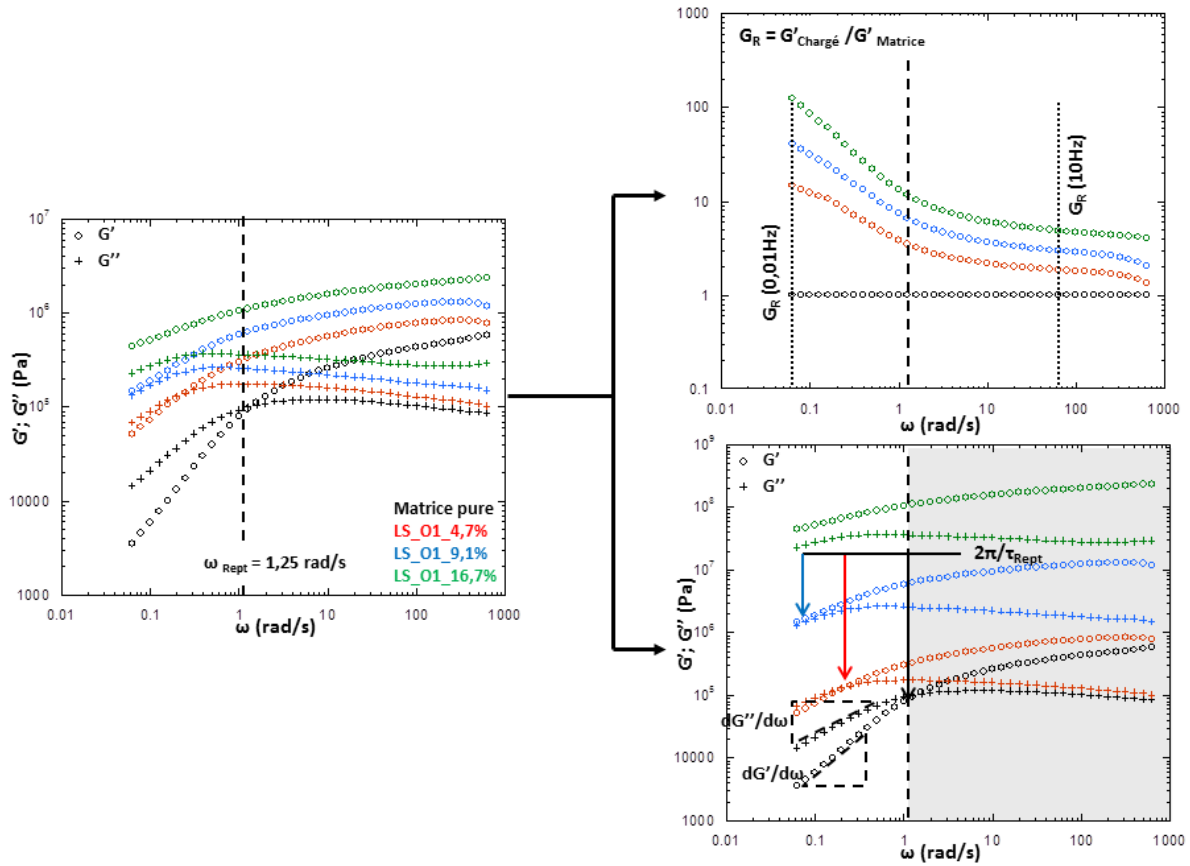


FIGURE 4.5: Réponses viscoélastiques linéaires à 50 °C de la série modèle LS-O1. A gauche, courbes (G' ; G'') brutes. En haut à droite, facteur de renforcement $G_R(\omega) = G'_{Charge} / G'_{Matrice}$. En bas à droite, extraction du temps terminal et visualisation de la transition liquide-solide.

Nous proposons de considérer séparément deux régimes de fréquence, de part et d'autre de la pulsation de coupure $\omega_{Rept} = 1,25 \text{ rad/s}$ ($f=0,2 \text{ Hz}$), la pulsation de reptation de la matrice pure déterminée à l'intersection de ses courbes (G' ; G''). Nous pouvons ainsi définir l'action des charges dans le régime haute fréquence ($\omega > \omega_{Rept}$) et dans le régime basse fréquence ($\omega < \omega_{Rept}$). Nous définissons le facteur de renforcement ou module réduit $G_R(\omega) = G'_{Charge} / G'_{Matrice}$. La figure 4.5, en haut à droite, illustre clairement la différence de comportement entre les deux régimes. Pour $\omega > \omega_{Rept}$, G_R est très faiblement dépendant de la fréquence. A la limite, il prend une valeur constante (quelques unités) vers les très grandes fréquences. Pour $\omega < \omega_{Rept}$, G_R diverge vers de très grandes valeurs (plusieurs

dizaines) lorsque ω diminue. C'est dans ce domaine que l'effet des charges est le plus important. Mais il faut rester prudent sur l'utilisation de ces valeurs à basse fréquence. Elle peut être présentée moins indirectement comme un simple effet de décalage du point de croisement, dû à un allongement des temps terminaux. Il s'agit plus d'un ralentissement que de renforcement.

Dans la suite, nous nous focalisons sur les valeurs de G_R (10Hz) et à G_R (0,01Hz) pour décrire et expliquer ces différences (Figure 4.7, à droite).

Dans le régime basse fréquence, comme annoncé ci-dessus, nous pouvons visualiser l'augmentation des temps terminaux. L'intersection des courbes (G' ; G'') se déplace vers les basses fréquences quand la fraction de silice augmente (Figure 4.5, en bas à droite).

Dans cet exemple et dans notre gamme de fréquence, un temps de reptation est encore mesurable à 9,1% (en bleu). Ce n'est plus le cas à 16,7% (en vert), où on ne voit plus d'intersection (G' ; G''). Cette augmentation des temps terminaux (leur divergence vers l'infini) est considérée comme la caractéristique d'une **transition liquide-solide visco-élastique**. Cette notion, telle qu'elle est rencontrée dans la littérature, est en fait un abus de langage : une telle transition est toujours définie relativement à la gamme de fréquence mesurée ; plus précisément, relativement à la plus basse fréquence comparée à la fréquence de reptation du polymère pur.

Dans nos conditions de mesures, nous rencontrerons trois types de comportements à basse fréquence, illustrés par la figure 4.6, selon que le temps terminal est mesurable ($< 100s$, à gauche), extrapolable vers les plus basses fréquences ($> 100s$, au milieu) ou non mesurable (pas d'intersection G' ; G'' extrapolable, à droite).

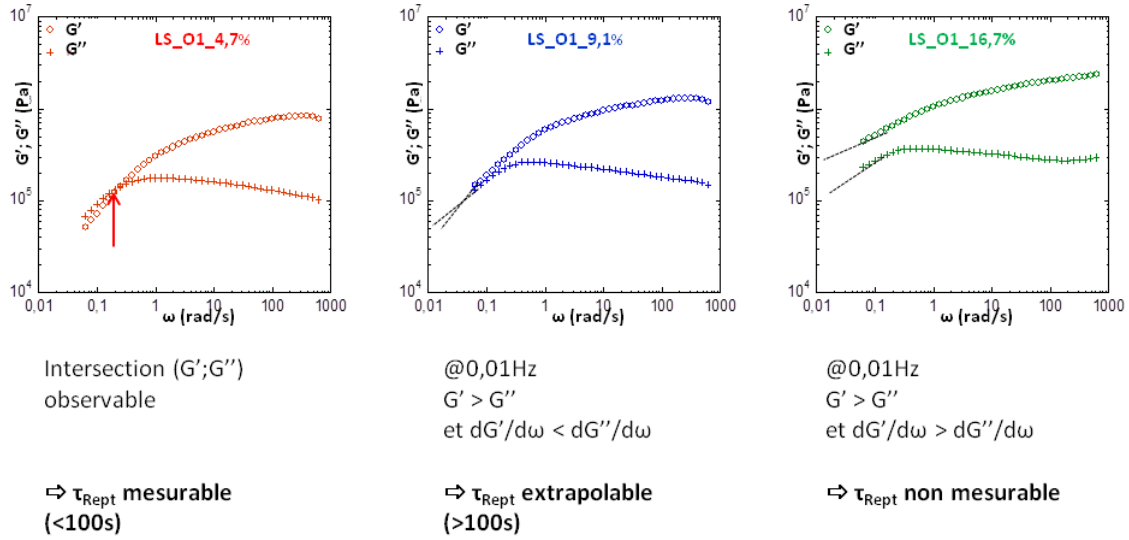


FIGURE 4.6: Trois types de comportements à basse fréquence : temps terminal mesurable (à gauche), temps terminal extrapolable (au milieu), temps terminal non mesurable (à droite)

Notre fenêtre de fréquence est relativement étroite et limitée vers les basses fréquences. Pour cette raison, nous proposons d'utiliser le critère illustré par la figure 4.6 à droite, pour extrapoler le comportement d'un pur solide viscoélastique : lorsque simultanément, à 0,01Hz, le comportement élastique domine sur le comportement visqueux ($G' > G''$), et que le temps terminal extrapolé à fréquence nulle est infini ($\frac{d \log G'}{d \log \omega} < \frac{d \log G''}{d \log \omega}$) :

$$\begin{cases} \frac{G'}{G''}(0,01Hz) \geq 1 \\ \frac{\frac{d \log G'}{d \log \omega}}{\frac{d \log G''}{d \log \omega}}(0,01Hz) \leq 1 \end{cases}$$

Lorsque ces deux conditions sont réunies, le temps terminal de relaxation est non mesurable (n.m.), mais cela ne signifie pas qu'il est infini (cas du pur solide visco-élastique). Nous utiliserons ce critère pour définir une transition liquide-solide **apparente**. Le schéma sur la figure 4.7 à gauche, présente un diagramme type permettant de visualiser l'augmentation des temps terminaux et définir un seuil de transition apparente : entre 9,1 et 16,7% dans le cas de la série LS-O1.

Dans ce type d'expérience, lorsque les fréquences très basses par rapport à la fréquence de reptation sont accessibles, une autre observation courante est l'apparition d'un plateau de module élastique G' . Celui-ci est visible sur un seul de nos systèmes : le système M-O1-21%, pour lequel nous disposons de la réponse à plus basse fréquence grâce au principe de

superposition temps-température adapté (Figure 4.4 à droite, courbes grises). Pour tous les autres systèmes, les mesures à plus haute température ne sont pas exploitables, et sans cette superposition, notre fenêtre expérimentale est trop limitée à basse fréquence pour observer ce plateau.

Les mécanismes à l'origine de cette transition font encore l'objet de discussion [67], nous y reviendrons dans le chapitre 6.

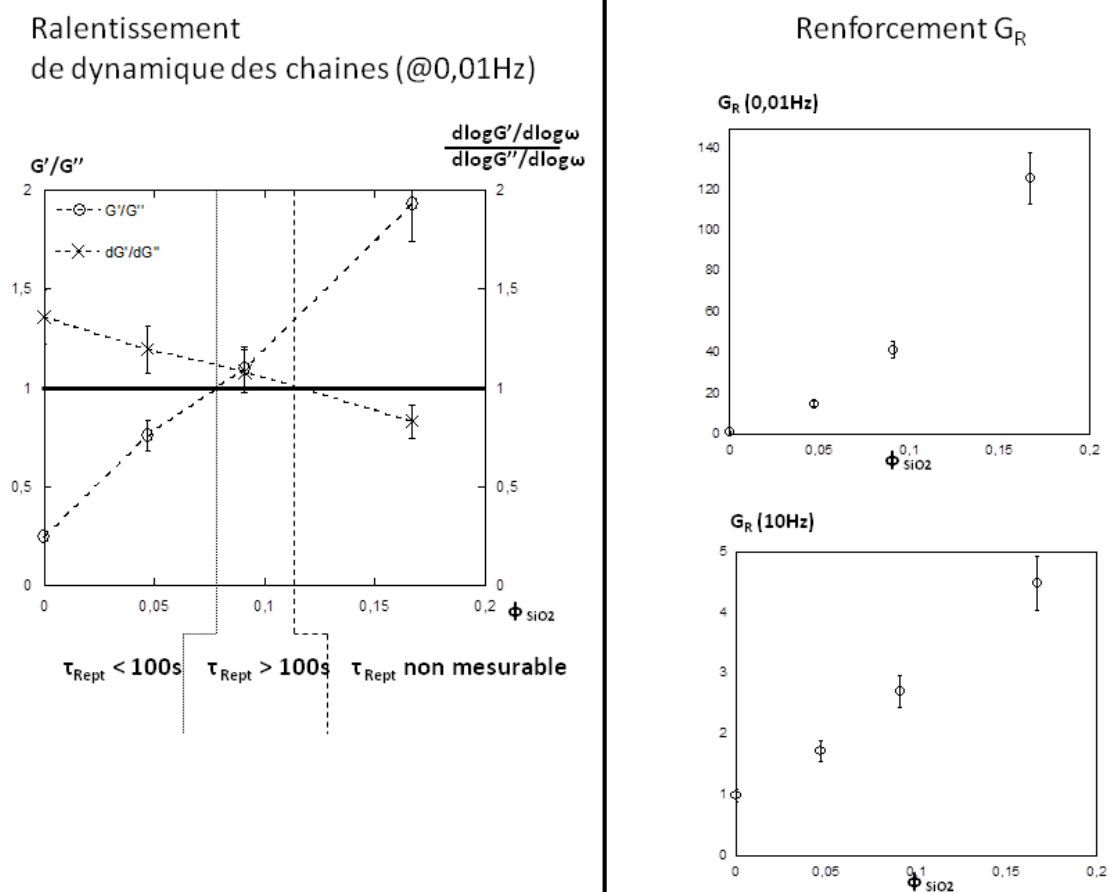


FIGURE 4.7: Sur la série modèle LS-O1. A gauche, visualisation de l'augmentation des temps terminaux. A droite, facteur de renforcement G'_R à 0,01Hz et 10Hz en fonction de la fraction de silice

Nous retrouvons donc dans les systèmes modèles deux évolutions caractéristiques de la réponse visco-élastique linéaire à fraction de silice croissante :

- Dans tout le domaine de fréquence observé, un facteur de renforcement G_R croissant avec la fraction de silice. Ce renforcement est particulièrement important dans le domaine $\omega < \omega_{Rept}$;
- Pour $\omega < \omega_{Rept}$, une divergence vers l'infini des temps terminaux, caractérisant une transition vers un pur solide viscoélastique.

Nous avons mis en évidence dans le chapitre 2 des changements dans la dispersion avec le type et la quantité d'agent. Nous attendons donc des changements dans les réponses viscoélastiques associées à ces dispersions. Dans ce qui suit, nous allons simplement établir des comparaisons pour définir un effet du type et de la quantité d'agent sur la réponse visco-élastique. Une discussion en fonction de la dispersion sera faite au chapitre 6.

4.2.2.1.1 Effet des agents

Effet du type d'agent (Figure 4.9)

La figure 4.8 présente la réponse viscoélastique de la série modèle LS-T1.

La figure 4.9 permet de comparer le renforcement et l'augmentation des temps terminaux entre les séries LS-O1 et LS-T1. Le renforcement est plus important avec OCTEO qu'avec TESPT à 10Hz (Figure 4.9, en bas à droite), alors qu'ils sont comparables à 0,01Hz (en haut à droite).

Par ailleurs, le seuil de transition liquide-solide apparente (Figure 4.9 à gauche) est plus bas avec TESPT ($\leq 9,1\%$) qu'avec OCTEO (entre 9,1% et 16,7%). C'est ce que montre également l'augmentation des temps terminaux avec la fraction de silice, plus rapide avec TESPT qu'avec OCTEO (Tableau 4.1)

Cette situation où les facteurs de renforcement sont identiques à 0,01Hz mais différents à 10Hz est un cas de figure unique, comme nous le verrons en regardant les autres séries.

En plus de la dispersion des charges, différente entre ces deux séries, nous devons discuter de l'effet du type d'interactions charge-chaine (covalente avec TESPT, Van der Waals avec OCTEO), susceptible de jouer également un rôle dans le renforcement.

ϕ_{SiO_2}	τ_{Rept}	
	LS-O1	LS-T1
0	4	4
4,7%	20	40
9,1%	≈ 100	n.m.
16,7%	n.m.	n.m.

TABLE 4.1: Temps terminaux : effet du type d'agent (séries LS-O1 et LS-T1)

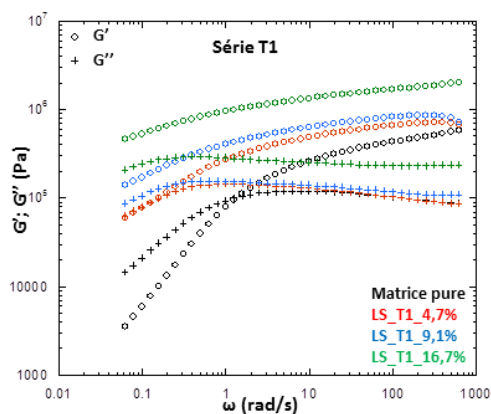


FIGURE 4.8: Réponses viscoélastiques de la série LS-T1

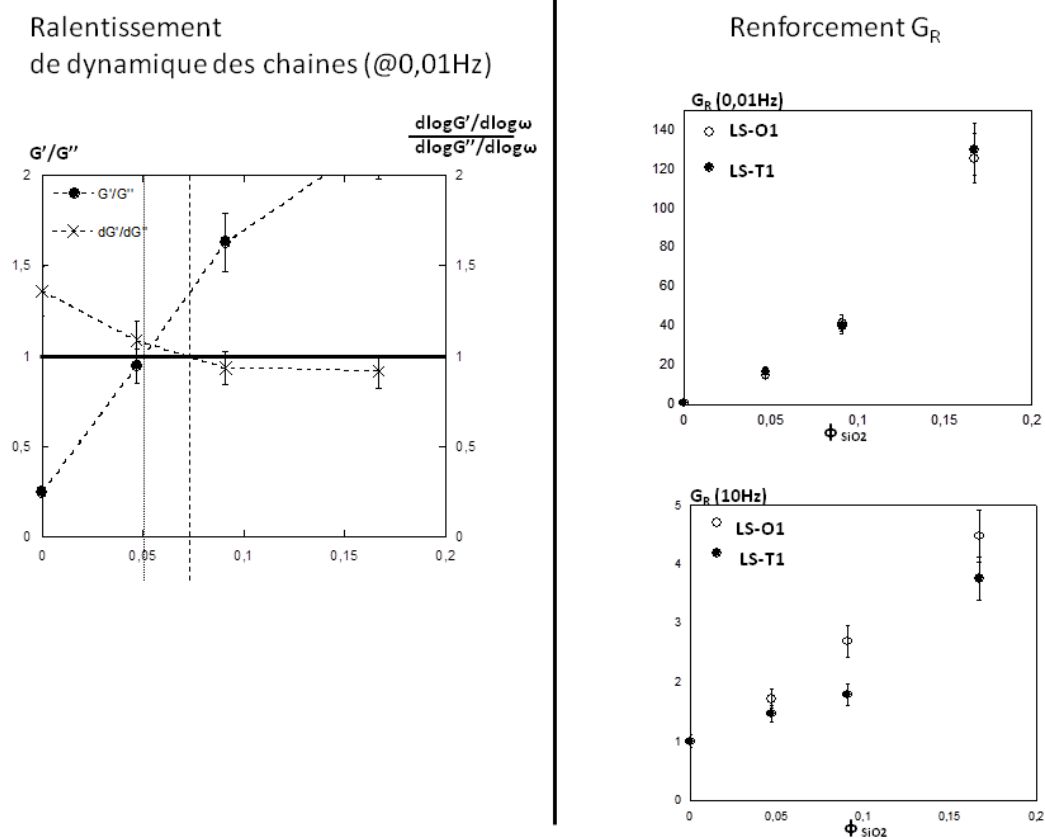


FIGURE 4.9: A gauche, augmentation des temps terminaux dans la série LS-T1. A droite, effet du type d'agent sur les facteurs de renforcement

Effet de la quantité d'agent

1. Quantité d'OCTEO

La figure 4.10 présente la réponse viscoélastique de la série modèle LS-O2.

La figure 4.11 permet de comparer le renforcement et l'augmentation des temps terminaux entre les séries LS-O1 et LS-O2. A 10Hz comme à 0,01Hz, le renforcement est plus important dans la série LS-O1 que dans la série LS-O2.

Concernant le seuil de transition liquide solide apparente, il semble plus haut dans la série LS-O2 (Figure 4.11 à gauche), comme en témoigne également l'augmentation plus lente du temps terminal (Tableau 4.2). Cette différence est toutefois beaucoup moins flagrante que dans la comparaison précédente, et nécessiterait davantage de points de concentration entre 9,1% et 16,7% pour être confirmée.

Entre ces deux séries, les différences de renforcement semblent déjà pouvoir s'expliquer par la présence d'agrégats secondaires (cf. partie 2.3.2.2), ou en d'autres termes l'agrégation des agrégats primaires. La connectivité des agrégats primaires dans la série LS-O1 conduit à un transfert des champs de contrainte plus efficace et à plus grande échelle via le réseau d'agrégats, donc logiquement à un niveau de renforcement plus élevé.

	τ_{Rept}	
ϕ_{SiO_2}	LS-O1	LS-O2
0	4	4
4,7%	25	20
9,1%	≈ 100	50
16,7%	n.m.	n.m.

TABLE 4.2: Temps terminaux : effet de la quantité d'OCTEO (séries LS-O1 et LS-O2)

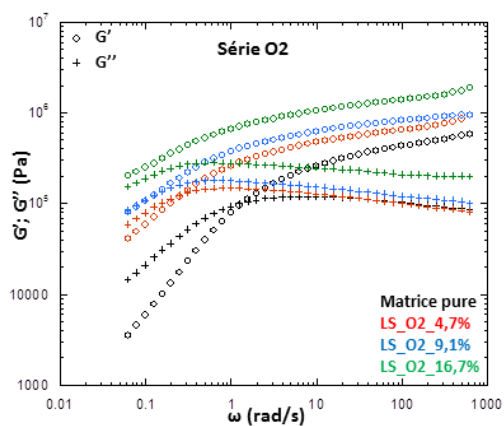


FIGURE 4.10: Réponses viscoélastiques de la série LS-O2

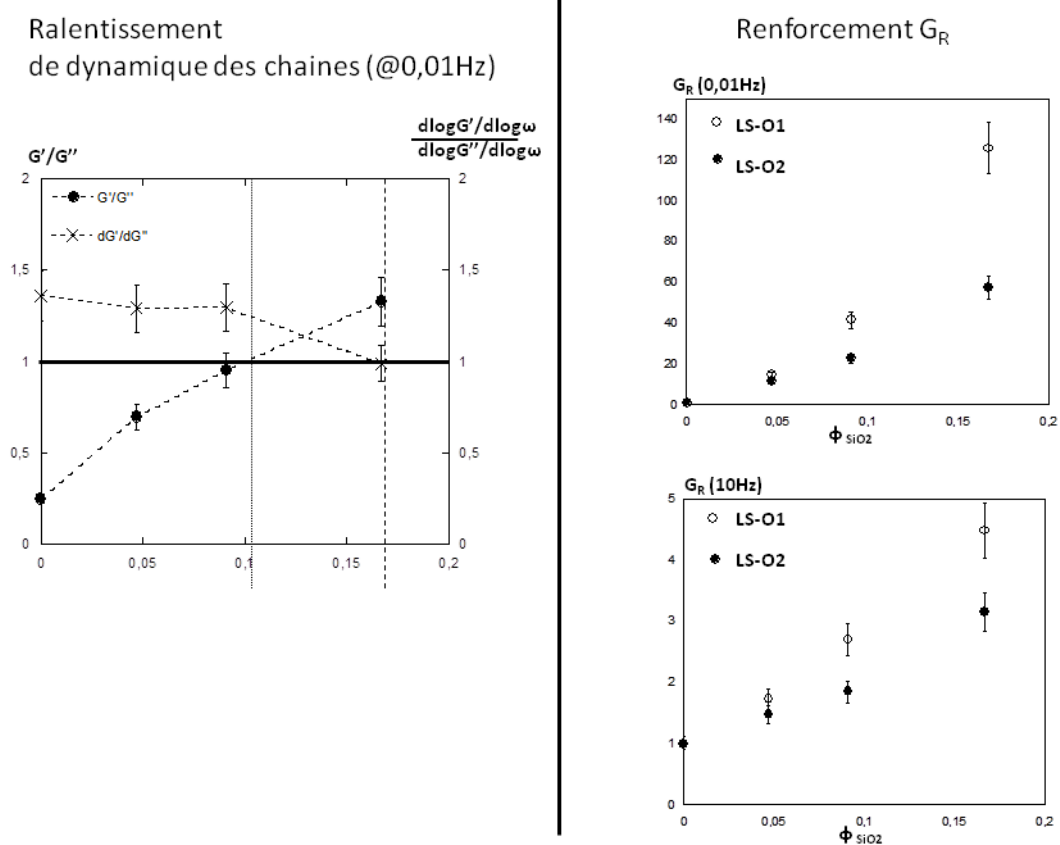


FIGURE 4.11: A gauche, augmentation des temps terminaux dans la série LS-O2. A droite, effet de la quantité d'OCTEO sur les facteurs de renforcement

2. Quantité de TESPT

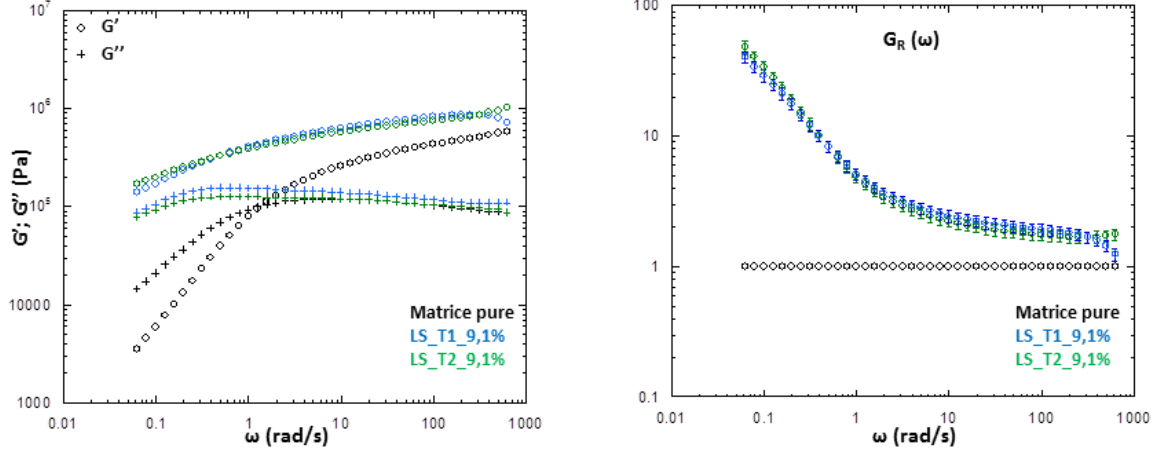


FIGURE 4.12: Réponses viscoélastiques des systèmes modèles LS-T1-9,1% et LS-T2-9,1% (à gauche) et renforcement $G_R(\omega)$

Nous n'avons qu'un seul point de concentration (9,1%), insuffisant pour définir un effet de la quantité de TESPT. Mais une comparaison directe des réponses viscoélastiques et des courbes de renforcement $G_R(\omega)$ (Figure 4.12) montre que la quantité de TESPT n'a pas d'effet notable sur la réponse viscoélastique dans tout le domaine de fréquence. Pourtant, ces systèmes diffèrent et par la densité de l'agrégation secondaire (agrégation secondaire plus dense pour le système LS-T2-9,1%), et par la densité de couplage covalent charge-chaîne (potentiellement plus élevée dans le système LS-T2-9,1%). Ces effets sont impossibles à découpler avec un seul point de concentration ; nous ne pourrons pas aller plus loin dans cette analyse.

4.2.2.1.2 Percolation mécanique

Dans ce paragraphe, nous nous concentrons spécifiquement sur le régime élastique, plus précisément sur la grandeur $G_R(10\text{Hz})$. Dans ce régime, nous pouvons tester le modèle hydrodynamique de renforcement d'un caoutchouc de Guth & Gold. Sur la figure 4.13, nous voyons que ce modèle ne reproduit clairement pas la forte augmentation de module dans nos systèmes modèles. Ceux-ci se comportent tout à fait comme déjà observé dans la littérature et décrit en termes de percolation.

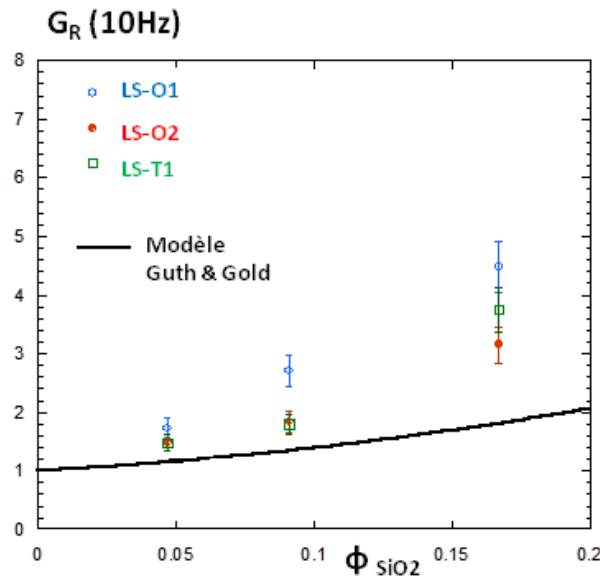


FIGURE 4.13: Echec du modèle hydrodynamique de Guth & Gold pour les systèmes modèles

Pour tenter une modélisation des courbes de renforcement, nous aurons donc besoin d'un modèle incluant cette notion de percolation. Un autre modèle hydrodynamique, le modèle d'Heinrich, présenté dans la partie 1.3.3, serait pertinent. Celui-ci, non seulement introduit l'effet de percolation, mais aussi rend compte de la morphologie fractale des agrégats.

La figure 4.14 montre une tentative de modélisation avec ce modèle, en utilisant les données structurales obtenues par nos simulations de la partie 2.3.2.3 (R_{Agg}/R_0 , D_f).

Ce modèle ne permet pas de modéliser nos données de façon convaincante. La cause principale est la difficulté de définir le paramètre de dimension spectrale D (cf. équations (1.7) et (1.8)). Elle est en principe proche de 1 dans le cas d'agrégats compacts, et de $4/3$ dans le cas d'agrégats ramifiés (la valeur utilisée dans la figure 4.14). Nous introduirons dans le chapitre 6 un modèle plus simple avec moins de paramètres qui permettra de développer une discussion.

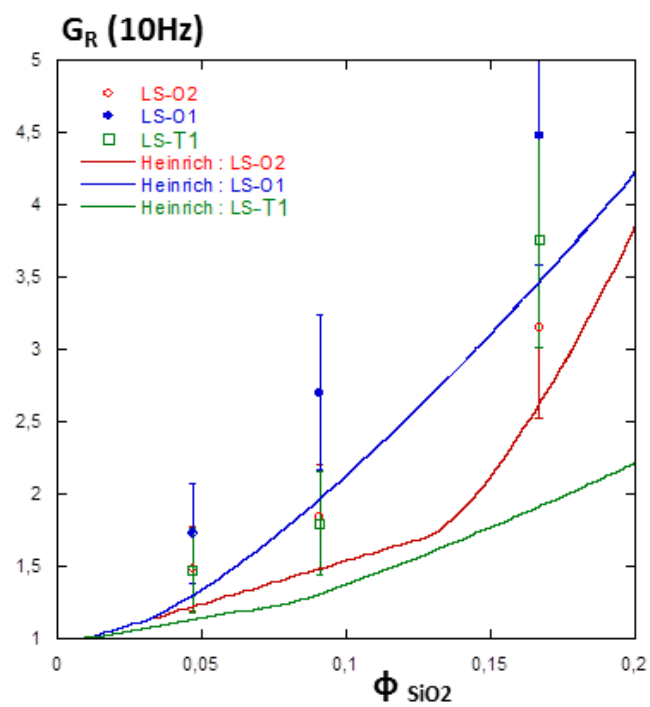


FIGURE 4.14: Test du modèle d'Heinrich pour les systèmes modèles, avec dimension spectrale D prise égale $4/3$, typique pour des agrégats ramifiés

4.2.2.1.3 Autres observations

Récemment, Song et Zheng [133] ont proposé un modèle rhéologique à deux phases, permettant en principe une approche complète de la réponse viscoélastique d'un nanocomposite, c'est à dire une analyse simultanée des modules de conservation G' et de perte G'' .

Ils proposent de considérer la réponse rhéologique complexe du nanocomposite comme la somme de deux contributions indépendantes :

$$G_{Nanocomposite}^*(\omega; \phi_{SiO_2}) = A_f(\phi_{SiO_2}) \cdot G_{Matrice}^*(\omega) + G_{Silice}^*(\omega; \phi_{SiO_2})$$

où $G_{Matrice}^*(\omega)$ est supposément la réponse visco-élastique de la matrice pure non chargée,

$A_f(\phi_{SiO_2})$ un coefficient de pondération dépendant de la fraction de silice,

et $G_{Silice}^*(\omega; \phi_{SiO_2})$ la réponse visco-élastique du réseau de silice pour laquelle ils proposent une expression ad hoc :

$$G_{Silice}^*(\omega) = G'_{Silice}(\phi_{SiO_2})\omega^\alpha + iG''_{Silice}(\phi_{SiO_2})$$

Nous ne chercherons pas particulièrement à donner une signification à ce modèle, qui est en fait plus une approche mathématique que phénoménologique. En effet, une faille majeure de ce modèle est la suivante : il suppose implicitement que la réponse de la matrice dans le nanocomposite est identique à celle de la matrice pure non chargée, à un coefficient de pondération près. Ce faisant, il néglige l'effet des interphases (fraction de polymère ralenti ou immobilisé) ; or, il est probable que celles-ci auront aussi une contribution propre à la réponse rhéologique du nanocomposite.

L'application de ce modèle aux données des modules de perte G'' va précisément permettre de mettre en évidence une modification de la réponse rhéologique de la phase polymère, induite par les charges.

Nous nous intéressons donc aux grandeurs $G''_{Matrice}(\omega)$, extraite selon ce modèle par l'expression suivante :

$$G''_{Matrice} = \frac{(G''_{Nanocomposite}(\omega; \phi_{SiO_2}) - G''_{Silice}(\phi_{SiO_2}))}{A_f(\phi_{SiO_2})}$$

La figure 4.15 illustre les deux étapes de traitement pour extraire ces grandeurs $G''_{Matrice}(\omega)$:

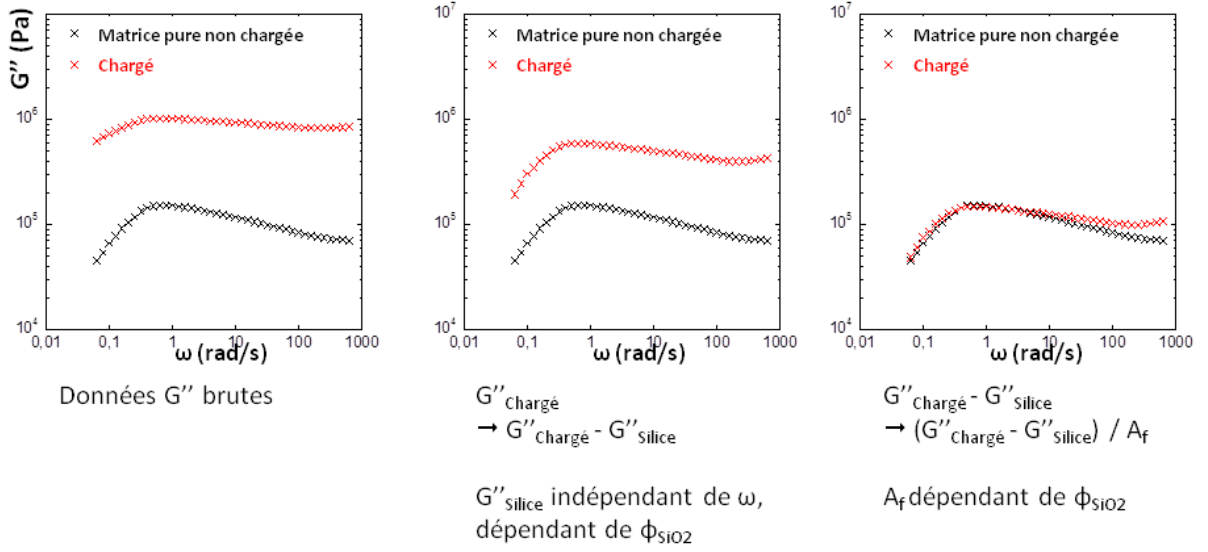
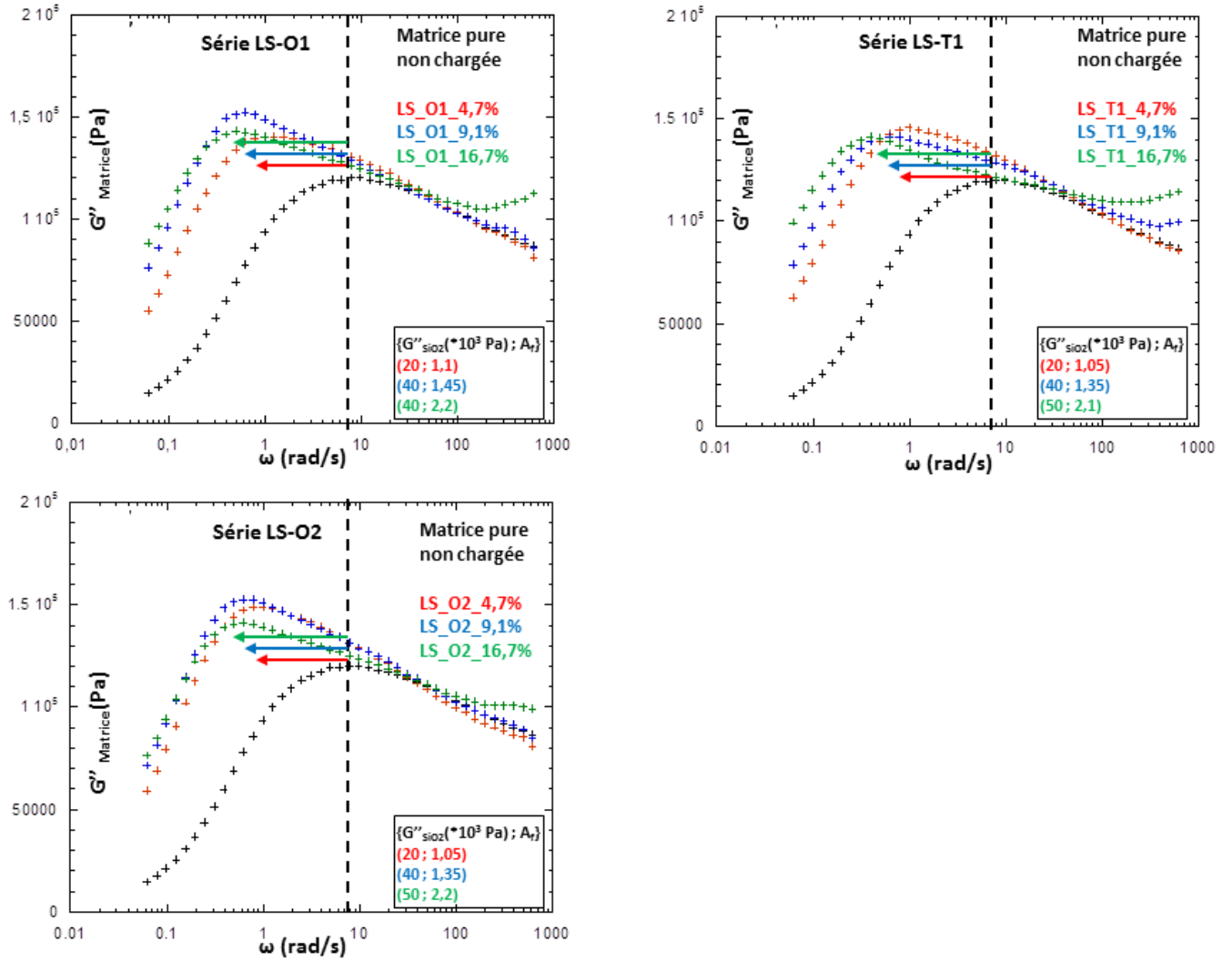


FIGURE 4.15: Extraction de la grandeur $G''_{Matrice}$ selon de modèle de Song & Zheng [133]. A gauche, données G'' brutes. Au milieu, soustraction du module de perte du réseau de silice $G''_{Silice}(\phi_{SiO_2})$. A droite, normalisation par le facteur de pondération $A_f(\phi_{SiO_2})$

La figure 4.16 montre les courbes $G''_{Matrice}(\omega)$ issues de traitement, avec en insert, les valeurs $G''_{Silice}(\phi_{SiO_2})$ et $A_f(\phi_{SiO_2})$ utilisées pour superposer sur la plus large gamme de fréquence possible $G''_{Matrice}(\omega)$ et $G''_{MatricePureNonChargee}(\omega)$. Encore une fois, notre objectif n'est pas de modéliser nos courbes, ni de donner une signification ou une tendance à ces coefficients $G''_{Silice}(\phi_{SiO_2})$ et $A_f(\phi_{SiO_2})$. Cette démarche offre simplement un moyen pratique de comparer les courbes G'' et d'exalter certains phénomènes en présence de silice.

FIGURE 4.16: Grandeurs $G''_{Matrice}$ extraites dans les systèmes modèles

Sur la figure 4.16, nous observons qu'il est impossible de superposer $G''_{Matrice}(\omega)$ et $G''_{MatricePureNonChargee}(\omega)$. Le maximum de $G''_{Matrice}(\omega)$ se déplace vers les basses fréquences en présence des charges. Ce déplacement est notable dès les plus faibles concentrations (4,7%).

Ce phénomène a déjà été rapporté dans la littérature, dans des systèmes modèles PEP/Silice préparés par voie de solution. Les auteurs l'ont interprété comme un effet de confinement de la dynamique des chaînes ([131]). Nous y reviendrons dans le chapitre 6.

4.2.2.2 Systèmes industriels

Comme pour les systèmes modèles, nous définissons deux domaines de fréquences de part et d'autre de $\omega_{Rept} = 0,45 \text{ rad/s}$ ($f = 7 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$), définie à l'intersection des courbes (G' ; G'') de la matrice pure.

Nous retrouvons, sur la figure 4.17, les comportements déjà mis en évidence dans les systèmes modèles :

- 1) Une augmentation de G' et G'' avec la fraction de silice ;
- 2) Pour $\omega > \omega_{Rept}$, un facteur de renforcement G_R croissant avec la fraction de silice et cette fois parfaitement indépendant de ω , de l'ordre de quelques unités ;
- 3) Pour $\omega < \omega_{Rept}$, un facteur de renforcement G_R qui diverge vers les très grandes valeurs (plusieurs dizaines) quand la fréquence diminue, ou présenté autrement, une augmentation des temps terminaux, caractéristique d'une évolution du système vers un pur solide visco-élastique.

La transition liquide-solide apparent est beaucoup plus nette que dans les systèmes modèles. En effet, nous voyons cette fois-ci aux 4^{ème} et 5^{ème} points de concentration (18,4 et 21%), le début d'un plateau de G' vers les plus basses fréquences, conformément aux observations rapportées dans la littérature.

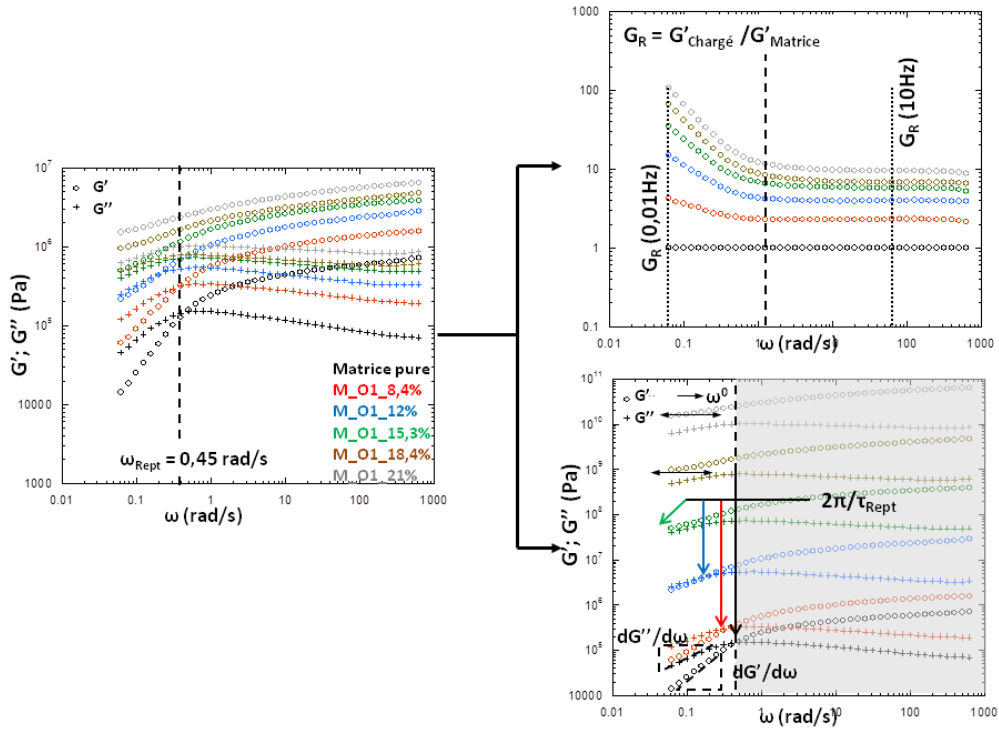


FIGURE 4.17: Réponse viscoélastique linéaire à 50 ° C de la série M-O1. A gauche, courbes (G' ; G'') brutes. En haut à droite, facteur de renforcement $G_R(\omega) = G'_{Charge} / G'_{Matrice}$. En bas à droite, extraction du temps terminal et visualisation de l'augmentation des temps terminaux.

4.2.2.2.1 Effet des agents

Effet du type d'agent

La figure 4.18 représente les réponses viscoélastiques des séries industrielles M-O1 et M-T1.

A 10Hz comme à 0,01Hz, le renforcement est plus important avec OCTEO qu'avec TESPT (Figure 4.19 à droite). La transition liquide-solide apparente semble se produire à la même concentration pour les deux agents, environ 15%v (Figure 4.19 à gauche et Tableau 4.3).

Là encore, nous devons discuter dans le chapitre 6 des contributions relatives du réseau de charges, et des effets des interactions charges-chaine différents entre OCTEO et TESPT.

	τ_{Rept}	
ϕ_{SiO_2}	M-O1	M-T1
0	14	14
8,4%	16	20
12%	32	25
15,3%	>100	>100
18,4%	n.m.	n.m.
21%	n.m.	n.m.

TABLE 4.3: Temps terminaux : effet du type d'agent (séries M-O1 et M-T1)

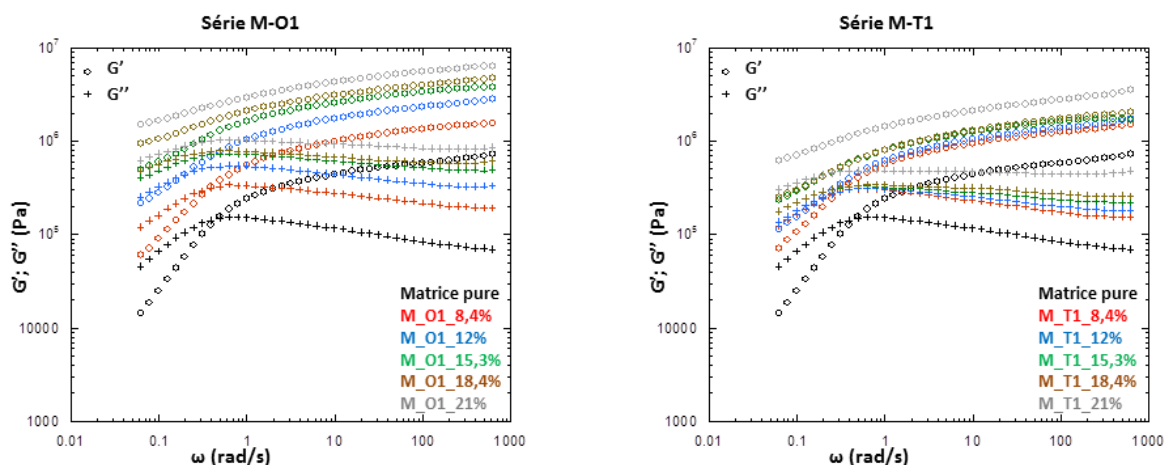


FIGURE 4.18: Réponses viscoélastiques des séries M-O1 et M-T1

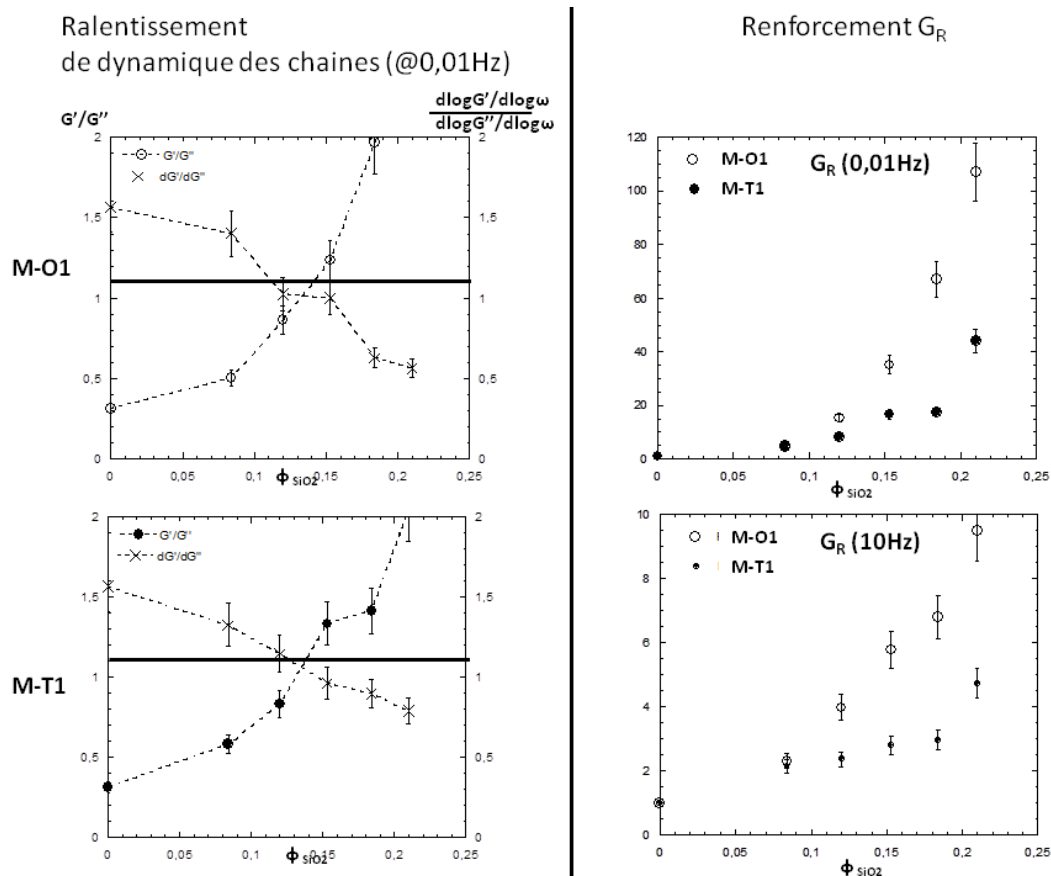


FIGURE 4.19: Effet du type d'agent sur l'augmentation des temps terminaux (à gauche), sur les facteurs de renforcement (à droite).

Effet de la quantité d'agent

1. Quantité d'OCTEO

	τ_{Rept}	
ϕ_{SiO_2}	M-O1	M-O2
0	14	14
8,4%	16	14
12%	32	16
15,3%	>100	>100
18,4%	n.m.	n.m.
21%	n.m.	n.m.

TABLE 4.4: Temps terminaux : effet de la quantité d'OCTEO (séries M-O1 et M-O2)

La figure 4.20 représente les réponses viscoélastiques des séries industrielles M-O1 et M-O2.

Doubler la quantité d'OCTEO conduit à un renforcement plus faible à 10Hz comme à 0,01Hz, notamment vers les plus hautes fractions de silice (Figure 4.21 à droite). Le seuil de transition liquide-solide apparente ne semble pas considérablement modifié (Figure 4.21 à gauche) : celle-ci se produit entre le 2^{ème} et 3^{ème} point de concentration (12 à 15%v.).

Nous avons vu que les dispersions à l'échelle locale entre ces deux séries diffèrent principalement par les distances de corrélation entre agrégats. Ceci est donc une contribution au renforcement que nous devons discuter.

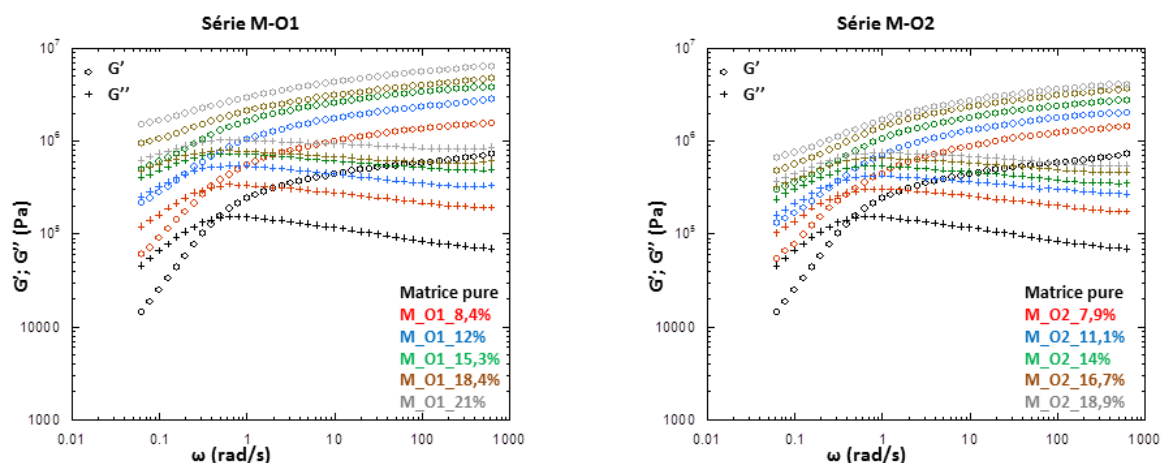


FIGURE 4.20: Réponses viscoélastiques des séries M-O1 et M-O2

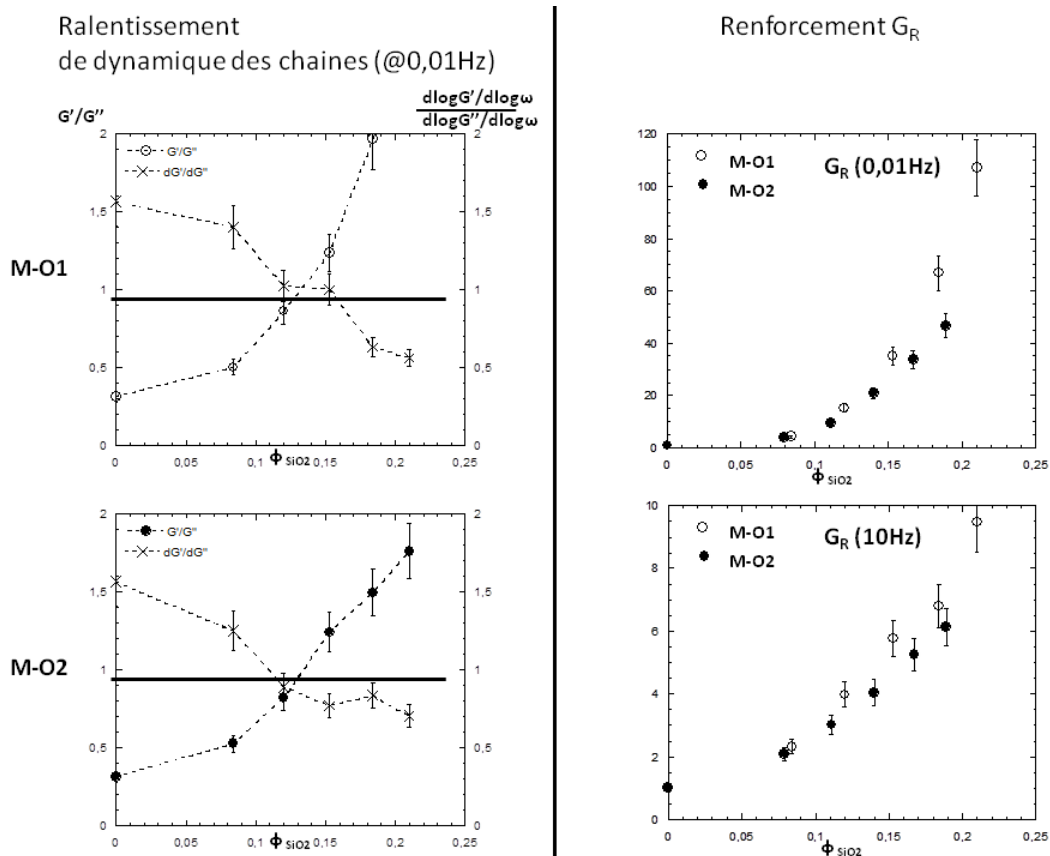


FIGURE 4.21: Effet de la quantité d'OCTEO sur l'augmentation des temps terminaux (à gauche), sur les facteurs de renforcement (à droite).

2. Quantité de TESPT

ϕ_{SiO_2}	τ_{Rept}	
	M-T1	M-T2
0	14	14
8,4%	20	25
12%	25	≈ 100
15,3%	>100	n.m.
18,4%	n.m.	n.m.
21%	n.m.	n.m.

TABLE 4.5: Temps terminaux : effet de la quantité de TESPT (séries M-T1 et M-T2)

La figure 4.22 représente les réponses viscoélastiques des séries industrielles M-T1 et M-T2.

Doubler la quantité de TESPT conduit à un renforcement plus élevé aux deux fréquences (Figure 4.23 à droite). Par ailleurs, le seuil de transition liquide-solide apparente est abaissé, de 15% à 12% (Figure 4.23 à gauche).

Entre ces deux séries, nous aurons à discuter de deux effets simultanés : les distances de corrélation inter-agrégat (plus faibles dans la série M-T2), et des interactions covalentes charge-matrice potentiellement différentes.

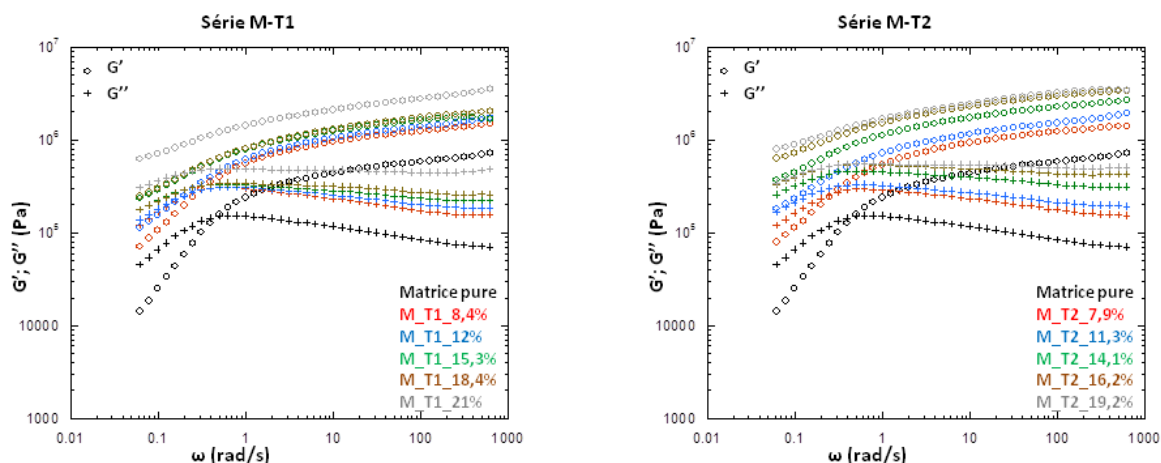


FIGURE 4.22: Réponses viscoélastiques des séries M-T1 et M-T2

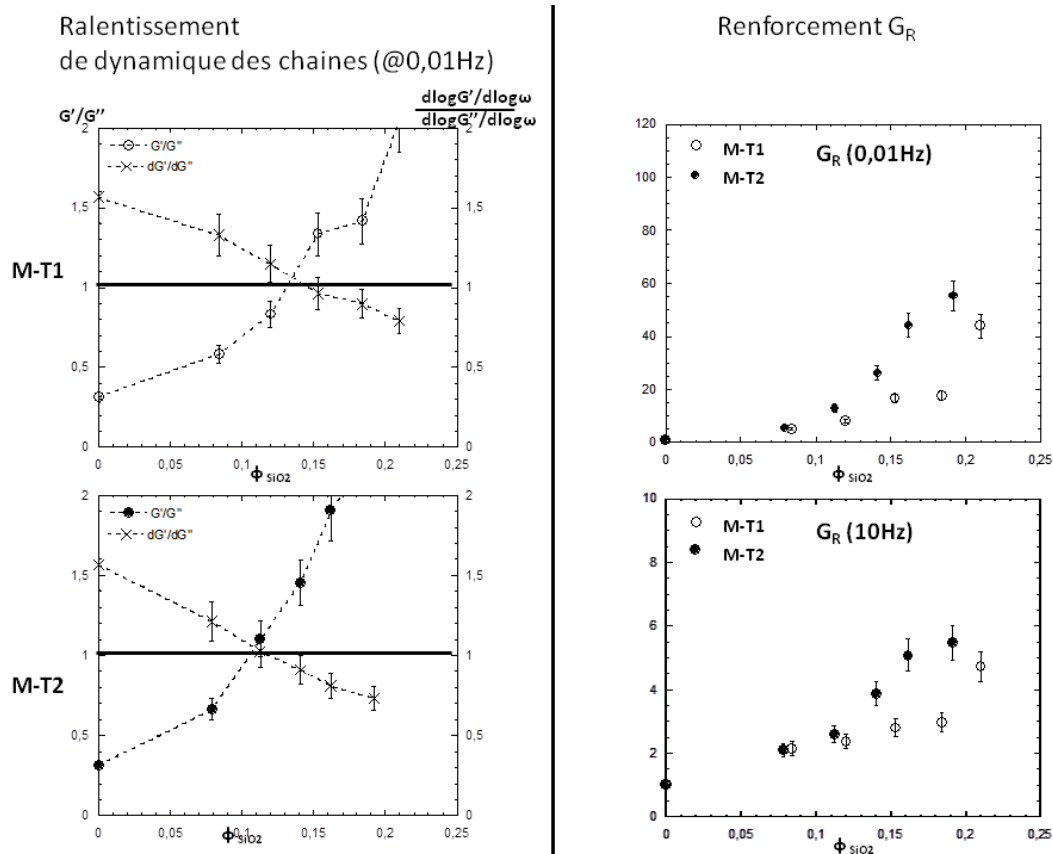


FIGURE 4.23: Effet de la quantité de TESPT sur l'augmentation des temps terminaux (à gauche), sur les facteurs de renforcement (à droite).

4.2.2.2.2 Percolation mécanique

Comme pour les systèmes modèles, et comme cela était prévisible, nous constatons sur la figure 4.24 que le modèle hydrodynamique de Guth & Gold, ne reproduit pas la forte augmentation de facteur de renforcement à 10Hz ($G_R(10\text{Hz})$) dans nos systèmes industriels.

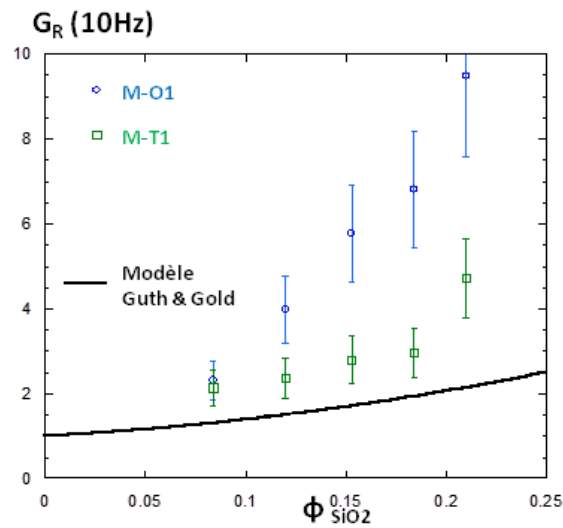


FIGURE 4.24: Echec du modèle hydrodynamique de Guth & Gold dans les systèmes industriels

De même, le modèle d'Heinrich est tout aussi inutilisable, comme le montre la figure 4.25, car nous ne savons pas définir la dimension spectrale D , prise ici égale à $4/3$.

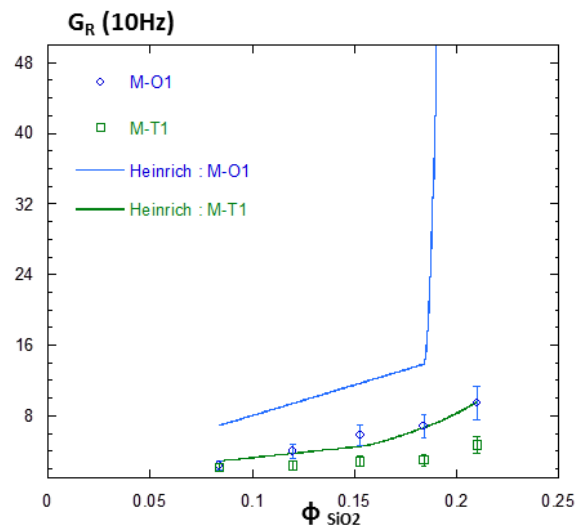


FIGURE 4.25: Test du modèle d'Heinrich sur les systèmes industriels ($D = 4/3$)

Nous y reviendrons dans le chapitre 6.

4.2.2.2.3 Autres observations

Comme pour les systèmes modèles, nous utilisons la démarche de Song et Zheng pour analyser les modules de perte G'' (cf. partie 4.2.2.1.3).

La figure 4.26 montre les grandeurs $G''_{Matrice}$ obtenues après le traitement décrit plus haut.

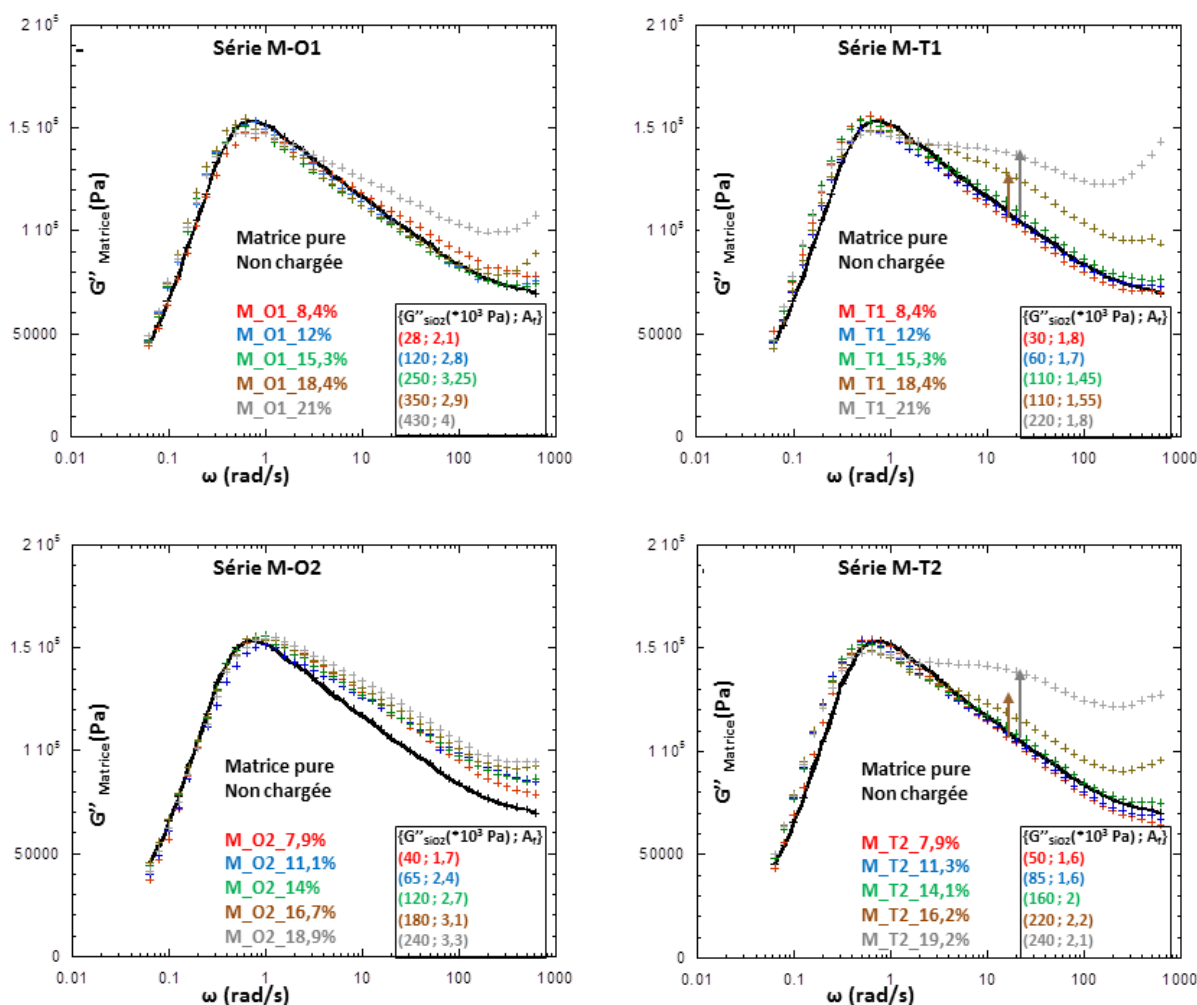


FIGURE 4.26: Grandeurs $G''_{Matrice}$ extraites dans les systèmes industriels

Nous avons vu pour les systèmes préparés par voie de solution un déplacement vers les basses fréquences du maximum de G'' en présence de silice. Dans les systèmes préparés par voie de malaxage, nous constatons au contraire qu'il est totalement invariant. Du moins, il est inférieur à la résolution fréquentielle des mesures rhéologiques (10 points de fréquence par décade, soit 25% d'écart entre deux points consécutifs). Ceci constitue une différence importante entre les deux types de systèmes, qui sera discutée au chapitre 6.

Mais nous exaltons un autre phénomène. Dans les deux séries M-T1 et M-T2 spécifiquement, un maximum apparaît dans le régime $\omega > \omega_{Rept}$ aux 4^{ème} et 5^{ème} point de concentration. Ce maximum correspond à un mode de relaxation différent de ceux de la matrice pure non chargée à $T > T_g$.

Nous avons mentionné les interprétations qui en ont été proposées. Pour Tsagaropoulos-Eisenberg [42], la transition vitreuse d'une couche de polymère immobilisé ; pour Robertson [43], une relaxation terminale allongée comparable à celle observée dans des réseaux partiellement réticulés. Dans notre cas, cette observation est spécifique aux systèmes avec TESPT, susceptible d'introduire du couplage covalent dans le système.

Ceci va dans le sens de l'interprétation de Robertson, d'autant plus que ce maximum apparaît aux fractions de silice élevées, c'est à dire aux densités de couplage covalent élevées.

Nous discuterons de la contribution au renforcement de cette autre phase, avec une caractérisation plus directe.

4.3 Résumé

Les deux types de systèmes présentent des évolutions comparables :

- Une augmentation de $(G'; G'')$ avec la fraction de silice, et en particulier une divergence du facteur de renforcement G_R par rapport aux modèles hydrodynamiques, typique d'une percolation mécanique ;
- Deux domaines de fréquence, de part et d'autre de la pulsation de reptation, où les amplitudes de renforcement sont très différentes ;
- Une augmentation des temps terminaux à fraction de silice croissante, caractéristique d'une évolution du système vers un solide visco-élastique.

L'observation des modules de perte G'' révèle une différence remarquable entre les deux types de systèmes. Dans les systèmes modèles, on observe un déplacement vers les basses fréquences du maximum de G'' , qui pourrait correspondre à un confinement de la dynamique des chaines. Dans les systèmes industriels, ce phénomène n'est pas observé. En revanche, un deuxième maximum apparaît à haute fréquence, spécifiquement dans les systèmes avec TESPT, peut être due au couplage covalent entre les charges et les chaines.

A ce stade, une approche plus quantitative du renforcement avec des modèles existants ne semble pas immédiate. Dans le chapitre 6, nous introduirons un modèle adapté qui permettra de développer une discussion, et d'établir des corrélations quantitatives avec les données de dispersion.

Chapitre 5

Réorganisation sous traction

Ce chapitre, un peu indépendant des autres, présente un début d'étude des contributions au renforcement dans le cas de grandes déformations sous traction uniaxiale.

La Diffusion de Rayonnement aux Petits Angles permet de suivre, en fonction de la déformation macroscopique, les déformations à l'échelle locale de la dispersion des charges et de la conformation des chaînes. La distribution de ces déformations à l'échelle locale est une information importante pour la compréhension des mécanismes de renforcement.

Comme dans les chapitres 2 et 3, nous avons utilisé la DXPA, et la DNPA en condition de Contraste Moyen Nul, pour suivre respectivement les évolutions des dispersions et des conformations sous traction uniaxiale.

Comme nous étudions des systèmes au dessus de la température de transition vitreuse, de telles mesures sous traction nécessitent de réticuler les systèmes afin d'éviter leur fluage pendant les mesures de diffusion. L'introduction d'agents de réticulation apporte un degré de complexité supplémentaire à nos systèmes.

A ce stade, nous ne chercherons pas à confronter les caractérisations structurales à des mesures de mécanique à l'état étiré. En effet, nous ne savons pas rigoureusement reproduire les conditions de traction entre les mesures structurales et les mesures mécaniques (régulation en température, maîtrise de la vitesse de déformation).

Néanmoins, cette étude présente des résultats intéressants qui pourront servir de base à une étude plus développée.

5.1 Introduction

Les échantillons sont soumis à une déformation uniaxiale, définie par le taux d'élongation λ , qui conduit à des réorganisations à l'échelle nanométrique. La figure 5.1 présente un échantillon à l'état étiré pendant une mesure de diffusion (à gauche) et schématiquement, des réorganisations possibles à l'échelle locale (à droite), en termes de dispersion de charges et de conformation de chaînes. Les scénarios possibles de réorganisation sont détaillés plus loin.

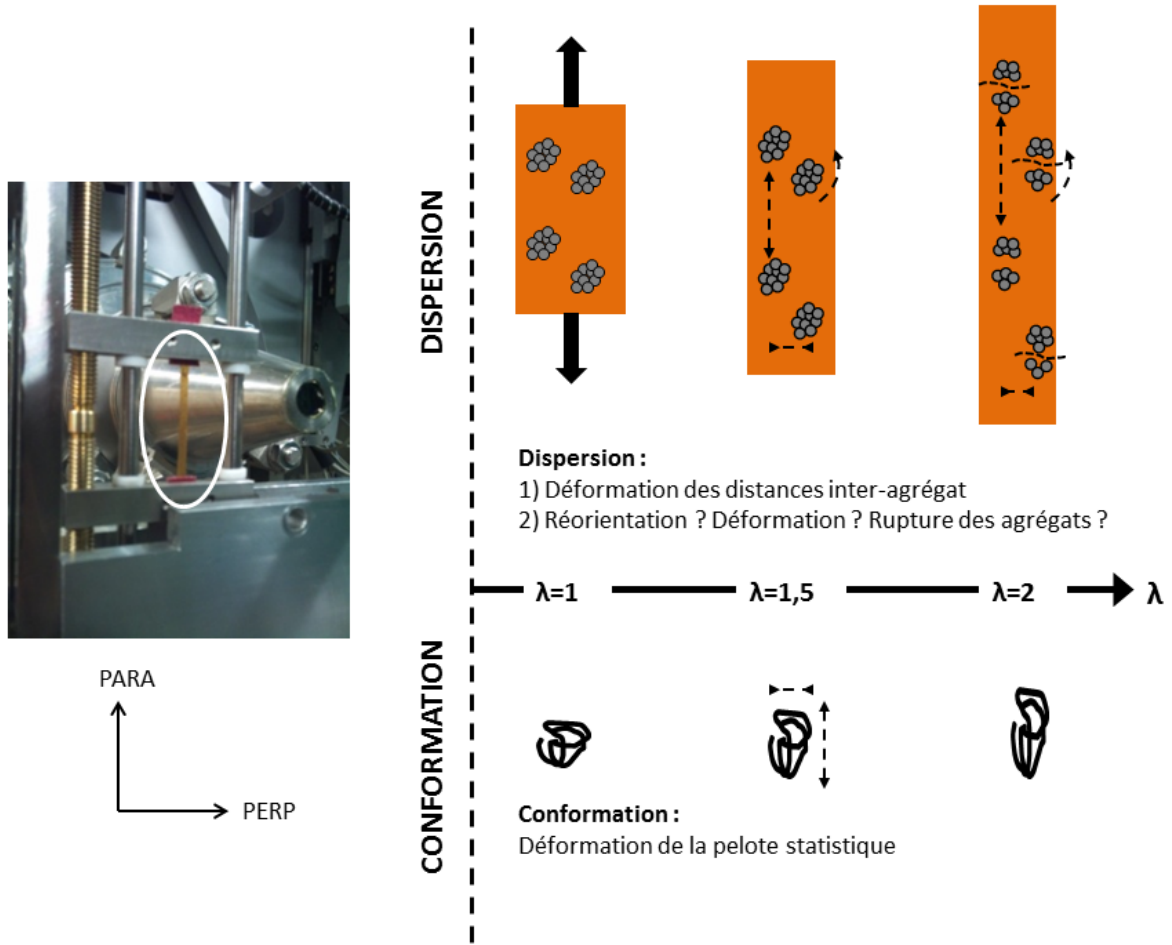


FIGURE 5.1: Image du dispositif de traction lors d'une mesure de diffusion aux petits angles et évolutions possibles de la dispersion et conformation

La diffusion de rayonnement permet de suivre l'évolution avec le taux d'élongation λ des tailles et distances de corrélation, dans toutes les directions du plan de l'éprouvette. Dans ce type d'expérience, on se focalise généralement sur les réorganisations dans les directions principales de la déformation : direction parallèle (PARA) et directions perpendiculaire (PERP) à la déformation. Les données brutes obtenues sont des motifs 2D de diffusion, anisotropes à certaines échelles d'observation, avec des symétries selon les axes PARA et PERP qui traduisent une orientation privilégiée des structures selon ces deux axes.

Nous allons d'abord décrire les types d'anisotropie référencés dans la littérature, le traitement type de ces données et leur interprétation. Nous en viendrons ensuite à la présentation de nos résultats. Comme nos systèmes sont réticulés contrairement à ceux du chapitre 2, nous présenterons d'abord l'effet du système réticulant sur les dispersion et conformation à l'état isotrope. Nous commenterons ensuite leurs évolutions avec le taux d'élongation λ .

5.2 Diffusion aux Petits Angles anisotrope

5.2.1 Echelle de déformation

La déformation uniaxiale provoque des déformations structurales à certaines échelles, visibles sur les motifs 2D de diffusion associés. Un comportement peut être défini, illustré par la figure 5.2 :

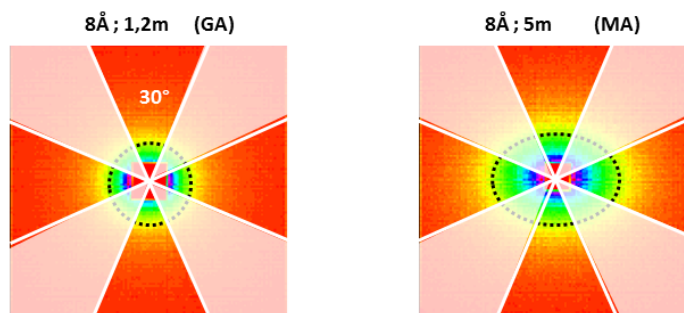


FIGURE 5.2: Motif de diffusion anisotrope d'une chaîne étirée à $\lambda=1.8$, aux configurations Grands Angles (à gauche) et Moyens Angles (à droite)

A configuration Grands Angles, les motifs 2D présentent généralement peu ou pas d'anisotropie, preuve qu'aux échelles observées, les structures sont peu déformées sous traction. Sur cet exemple de mesure de conformation (Figure 5.2), l'isotropie du motif à Grands Angles (à gauche) montre la conformation de la chaîne n'est pas modifiée à petite échelle, c'est à dire l'échelle de quelques monomères typiquement. Dans le cas des mesures de dispersion, ce sera vrai au moins aux échelles inférieures à celle des nanoparticules de silice indéformables.

L'anisotropie se manifeste aux configurations à plus petits angles : le motif, isotrope à $\lambda=1$, se déforme. Différents types de motifs anisotropes peuvent être référencés.

5.2.2 Motifs anisotropes

Les motifs anisotropes peuvent présenter la forme d'une ellipse (Figure 5.2 à droite), d'un losange ou d'un papillon.

Le motif ellipse est simple à interpréter : il provient soit d'objets déformés sans corrélations, soit d'objets autant déformés que les distances de corrélation. Lors des mesures de conformation sous traction en Contraste Moyen Nul (mesure d'un pur facteur de forme de chaîne sans corrélation), ce sera le motif type observé. Nous pourrions en extraire directement des informations sur les tailles de chaîne dans les deux directions.

Dans le cas où les objets (agrégats de silice, par exemple) ne sont pas autant déformés que les distances inter-objets, nous obtenons une figure papillon, dont l'analyse est beaucoup plus complexe. Certains auteurs ont effectué des simulations de ces motifs afin de

quantifier de façon découplée des facteurs de forme P et de structure S , mais ces études restent peu nombreuses (cf. partie 1.4.2).

5.2.3 Traitement

Le traitement le plus simple des figures anisotropes (suffisant dans le cas des motifs de type ellipse) consiste à regrouper les données dans les deux directions principales de la déformation PARA et PERP. Elles sont sélectionnées par des secteurs angulaires d'ouverture modulable. Choisir des secteurs étroits réduit la statistique, mais permet de découpler au maximum les déformations dans les directions PARA et PERP, ce qui est utile dans le cas d'ellipses très allongées ou de papillons. Dans l'exemple de la figure 5.2, nous avons fait les regroupements dans des bi-secteurs de 30° .

A l'issue de ces regroupements, nous obtenons 2 spectres 1D, $I_{//}(q)$ et $I_{\perp}(q)$, correspondant aux intensités dans les directions parallèle et perpendiculaire à la déformation.

5.2.4 Analyse

Avant toute chose, détaillons quel(s) effet(s) peut avoir une déformation uniaxiale sur la structure.

1) Sur la chaîne :

La traction a pour effet de déformer la pelote statistique, et donc le facteur de forme. A petits angles, le rayon de giration apparent augmente dans la direction PARA et diminue dans la direction PERP. L'anisotropie décroît vers les grands angles. Cette déformation du facteur de forme de la chaîne est le seul effet observé en condition de Contraste Moyen Nul, puisque toutes les corrélations sont éteintes (cf. partie 3.1).

2) Sur le réseau de charges :

Deux cas de figure peuvent se présenter.

- a) Les agrégats se déforment, ainsi que les distance inter-agrégats ;
- b) Les agrégats s'orientent sans se déformer, seules les distances inter-agrégat se déforment.

Dans les deux directions caractéristiques de la déformation, ces deux scénarios conduisent à une évolution simultanée du facteur de forme P_{Agg} (par orientation ou déformation) et du facteur de structure inter-agrégat S_{Inter} . Le seul découplage de ces deux évolutions est déjà une opération difficile, comme expliqué durant le chapitre 2. De plus, comme ces deux scénarios d'orientation et de déformation peuvent conduire aux mêmes spectres de diffusion, il est difficile de les distinguer. Dans ce cas, la MET comme technique complémentaire peut apporter beaucoup en permettant de visualiser une réorientation ou une déformation d'agrégat.

Dans ce qui suivra, en l'absence de caractérisation par MET, nous nous contenterons de décrire les spectres et proposer des scénarios plausibles de réorganisation.

5.3 Dispersion sous traction

Comme nous travaillons avec des polymères bien au-dessus de leur température de transition vitreuse T_g , nous allons devoir gérer le problème du fluage sous traction. Deux solutions sont envisageables pour figer le système pendant la mesure :

- Geler le système à $T < T_g$ ($\approx -35^\circ \text{C}$) immédiatement après déformation ;
- Réticuler le système pour empêcher le fluage à T ambiante.

Nous avons choisi la deuxième solution, techniquement plus simple à mettre en œuvre. Nous devons dans un premier temps vérifier l'influence de la réticulation sur la dispersion.

5.3.1 Réticulation

Nous effectuons la réticulation par voie de vulcanisation. Les agents de réticulation sont introduits dans le système SBR/Silice, la réaction de vulcanisation est activée à haute température. Il s'agit d'introduire assez de points de réticulation pour éviter le fluage, sans en introduire trop ce qui provoquerait un changement important du système.

Notre système réticulant est très simplifié par rapport aux routines industrielles ; il est constitué de :

- Un agent réticulant, le Soufre (Figure 5.3 à gauche) ;
- Un accélérateur de vulcanisation, la CBS (Figure 5.3 à droite).



FIGURE 5.3: Les réticulants

Leurs proportions et contributions potentielles au signal de diffusion sont résumées dans le tableau 5.1.

	$\frac{m_X}{m_{SBR}}$	$\frac{V_X}{V_{SBR}}$	Contribution DXPA		Contribution DNPA	
			$\rho_{El} (10^{10} \text{cm}^{-2})$	$\Delta\rho_{El} (10^{20} \text{cm}^{-4})$	$\rho_N (10^{10} \text{cm}^{-2})$	$\Delta\rho_N (10^{20} \text{cm}^{-4})$
Soufre	1%	0,5%	17	$(8,59)^2$	1,07	$(0.48)^2$
CBS	1%	0,75%	11,4	$(3,29)^2$	1,4	$(0.81)^2$

TABLE 5.1: Système de réticulation : proportions et contributions à la diffusion

Les deux éléments réticulants sont introduits sous forme de poudre fine, en très faibles quantités. Le contraste qu'ils présentent avec la matrice peut donner une forte contribution au signal de diffusion, pour peu qu'ils soient mal incorporés (mal dissous ou broyés). Nous devons vérifier dans un premier temps si cette contribution est négligeable.

5.3.1.1 Systèmes modèles

5.3.1.1.1 Préparation

La réticulation des systèmes modèles se fait par un simple aménagement du protocole décrit dans la partie 2.2.2.2. Les réticulants sont introduits sous forme de poudre fine, dans la solution {(SBR+Silice)/DMAc}, à la fin de la phase mélange/homogénéisation. Nous avons préalablement vérifié qu'ils se dissolvent bien dans le DMAc à 130 ° C dans les proportions utilisées.

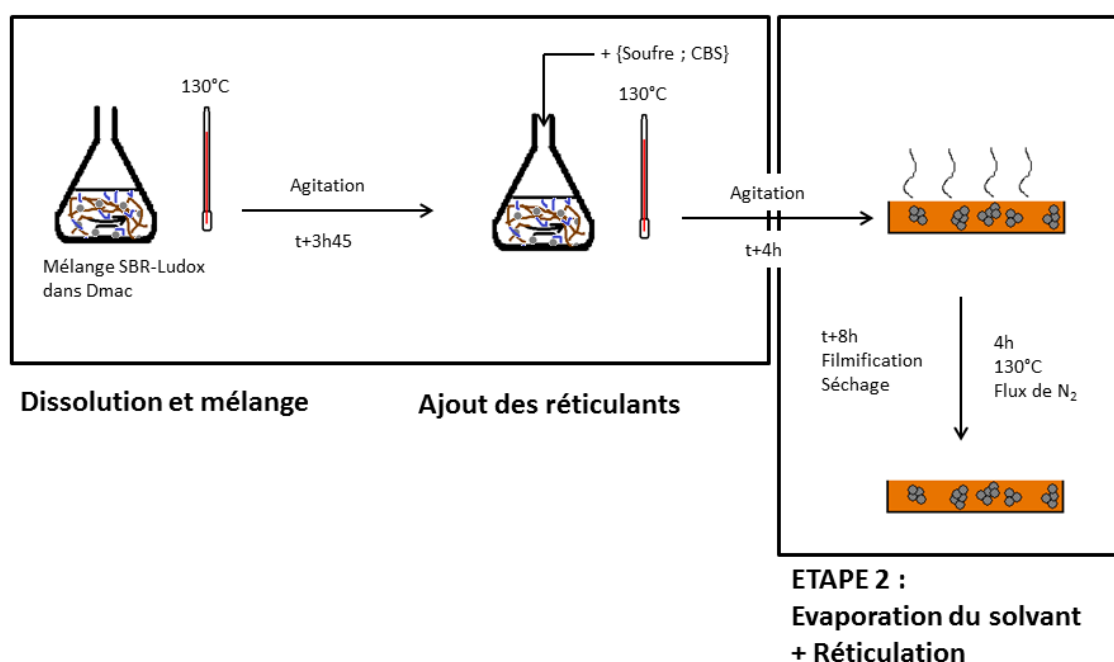


FIGURE 5.4: Préparation des systèmes modèles réticulés

Ce protocole permet d'obtenir des films homogènes. Mais il présente un inconvénient. Il se produit de façon simultanée l'évaporation du solvant, phase au cours de laquelle est fixée la dispersion. Or, la réticulation, susceptible de perturber cette cinétique d'évaporation, qui va maintenant impliquer aussi un "dégonflement" de réseau de chaînes.

5.3.1.1.2 Conséquences sur la dispersion

La figure 5.5 permet de visualiser directement l'effet de la réticulation sur les systèmes modèles, par comparaison des dispersions dans les systèmes réticulés avec celles dans leurs homologues non réticulés.

L'introduction des réticulants n'est pas sans conséquence.

1. Les réticulants ne présentent aucune signature visible. Ils semblent suffisamment bien dissous pour que leur signal soit négligeable par rapport à celui de la silice.
2. En revanche, ils modifient la dispersion.

Pour la concentration 9,1% et quelle que soit la condition d'agent, on retrouve les deux niveaux d'agrégation, de part et d'autre des épaulements marqué par les flèches noires. La bonne superposition à droite de ces épaulements montre que le premier niveau n'est pas affecté en présence des réticulants. A plus petits angles (à gauche des épaulements), le signal plus élevé dans les systèmes réticulés montre que l'agrégation secondaire y est plus importante.

Ce protocole ne semble plus reproductible à 16,7%. La non superposition pour les systèmes LS-O1-16,7% et LS-O2-16,7% montre qu'il y a démixture entre les particules et la matrice dans les systèmes réticulés à cette concentration.

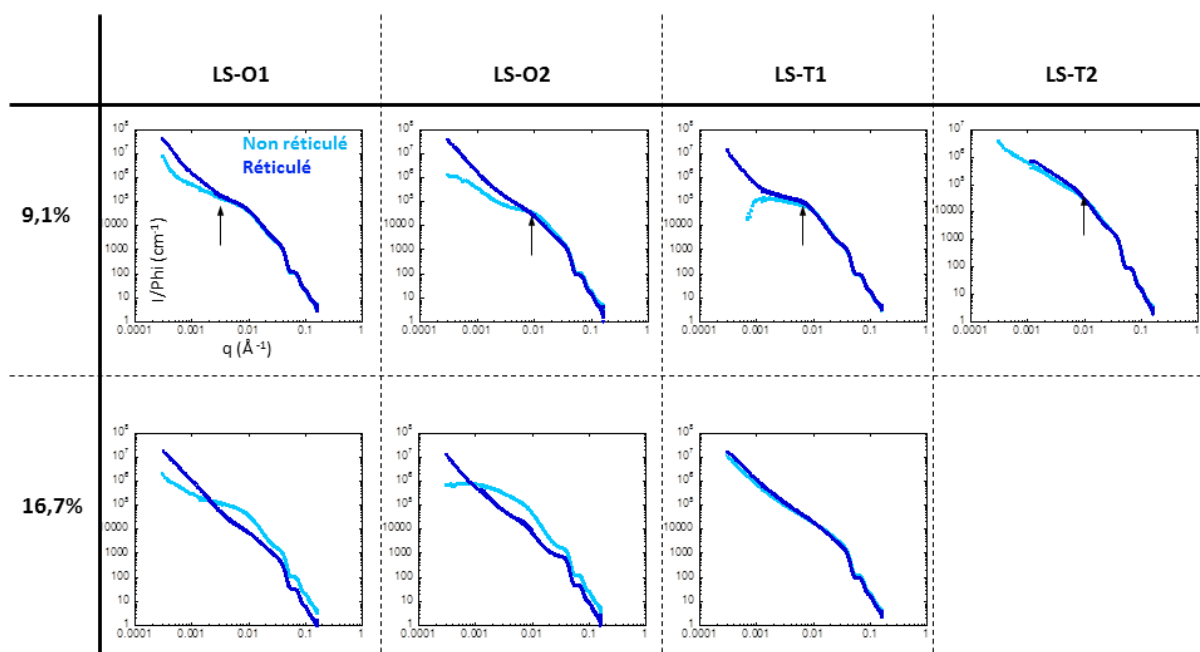


FIGURE 5.5: Effet de la réticulation dans les systèmes modèles

En résumé, les réticulants ne modifient pas l'agrégation primaire, mais favorisent l'agrégation secondaire. Celle-ci peut aller jusqu'à la démixtion dans les systèmes les plus concentrés.

On peut proposer une explication à cette tendance, dans la logique de celle proposée pour les systèmes modèles dans la partie 2.3.4.

Dans notre proposition de mécanisme, nous avons supposé que l'agrégat primaire se forme à un stade précoce de l'évaporation, par un mécanisme de type *Diffusion Limited Aggrégation*, et que l'agrégation secondaire a lieu ensuite. Or, pendant la période d'exposition à 130 ° C du mélange {(SBR + Silice + Réticulants) / DMAc} ont maintenant lieu de façon couplée :

- l'évaporation de solvant qui fige la dispersion,
- la réticulation, qui modifie la cinétique d'évaporation.

Nous concevons que la réticulation va conduire à la formation d'un gel. Le réseau élastique des chaînes va subir un dégonflement et donc ralentir l'évaporation. La question est de savoir à quel stade de l'évaporation cette structure de gel forme un réseau suffisamment dense pour perturber la cinétique d'évaporation.

L'agrégation primaire n'est pas modifiée en présence des réticulants. Ceci est cohérent avec notre hypothèse que l'agrégat primaire se forme à un stade précoce de l'évaporation, stade où la structure de gel n'existe pas encore et ne perturbe donc pas la cinétique d'évaporation.

Nous pouvons dès lors supposer que la formation du gel démarre une fois que le mécanisme de DLA, à l'origine de l'agrégation primaire, est bloqué. C'est lors de cette deuxième phase de l'évaporation que se produisent et l'agrégation secondaire, et la réaction de réticulation. La formation du gel entrave l'évaporation du solvant restant et le maintient plus longtemps dans le mélange. La viscosité de la solution diminue donc moins vite et l'agrégation secondaire s'en trouve cinétiquement favorisée.

5.3.1.2 Systèmes industriels

5.3.1.2.1 Préparation

Pour les systèmes industriels, la réticulation constitue une étape à part entière, illustrée sur la figure 5.6. Les réticulants Soufre+CBS sont introduits à l'état de poudre dans la phase caoutchoutique et incorporés par mélangeage/homogénéisation sur un outil à cylindres (2 cylindres en mouvement contra-rotatifs, d'entrefer 1mm). La réaction de vulcanisation est effectuée sous une presse de cuisson, à 160 °C pendant 40min, sous pression de 150bars, afin d'éviter, sinon limiter la formation irréversible de bulles mésoscopiques dans le bulk.

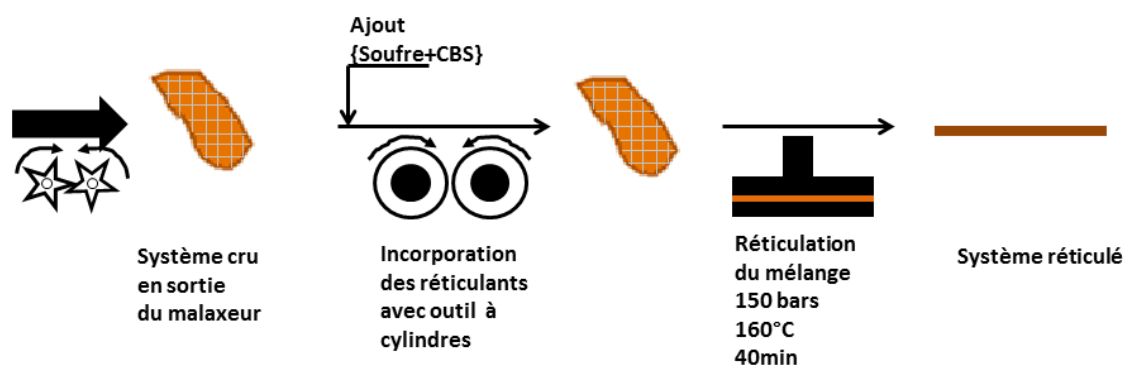


FIGURE 5.6: Protocole de réticulation des systèmes industriels

5.3.1.2.2 Conséquences sur la dispersion

Pour ces systèmes, nous n'avons pu avoir accès qu'aux gammes de $q \geq 0,001 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui nous permet de voir les échelles inférieures aux agrégats, mais pas les agglomérats.

Sur la figure 5.7, la superposition des spectres DXPA des systèmes réticulés (courbes foncées) sur ceux de leurs homologues non réticulés (courbes claires) montre que les réticulants n'ont pas de contribution importante dans cette gamme de q et qu'ils ne modifient pas la dispersion aux échelles inférieures aux agrégats.

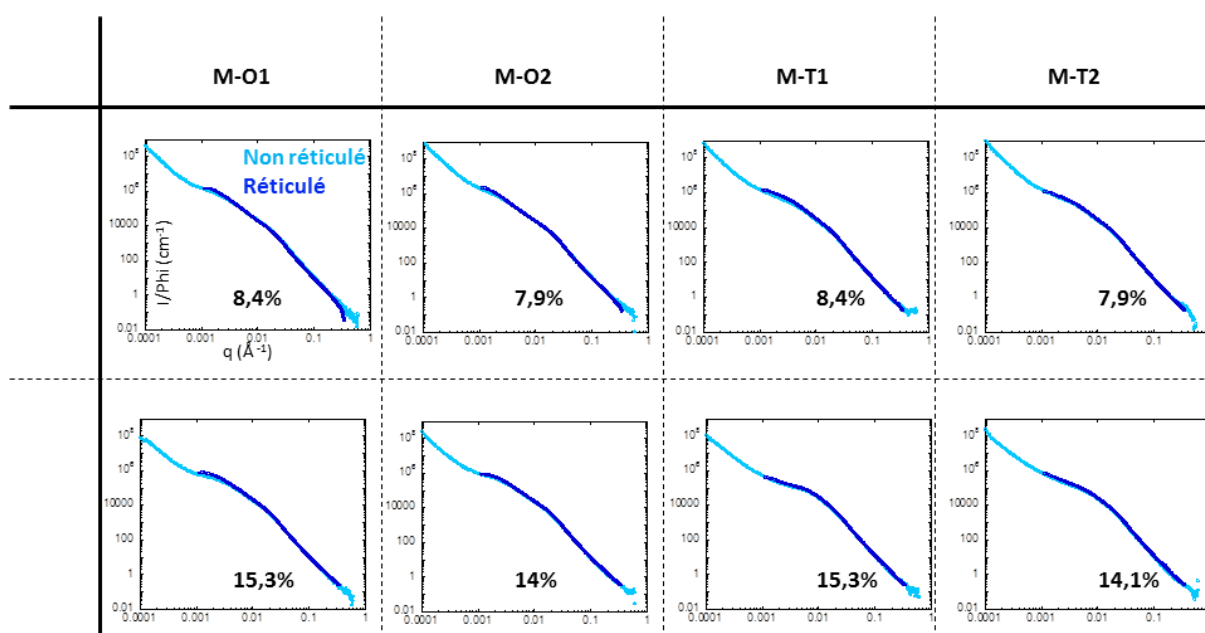


FIGURE 5.7: Effet de la réticulation dans les systèmes industriels

En fin de malaxage, la réticulation du système par une simple élévation de température n'a pas d'effet sur la dispersion. Nous avons vu que la morphologie de l'agrégat est fixée au cours du malaxage par les interactions charge-matrice (via les agents de dispersion) et la viscosité dans la chambre de malaxage (via la quantité de silice).

Il n'y a pas d'incohérence à voir qu'une structure modifiable par une action mécanique importante n'est pas affectée par une augmentation limitée de température. Cette conclusion est probablement extensible au cas des agglomérats.

5.3.2 Evolution sous traction

Nous regardons l'évolution sous traction des systèmes réticulés présentés dans les figures 5.5 et 5.7. Les différents effets possibles de la traction sur la dispersion ont été développés dans la partie 5.2.4. Ils ne sont pas différenciables par simple lecture des spectres ; la microscopie d'échantillons sous traction apporterait beaucoup pour cela. Cette donnée nous manque. Nous nous contenterons donc de proposer des interprétations possibles. Nous allons surtout voir des différences de comportement importantes entre les systèmes modèles et industriels, et les échelles auxquels ils se réorganisent.

5.3.2.1 Systèmes modèles

La figure 5.8 montre sur l'échantillon LS-O1-9,1%, l'ensemble des informations accessibles en diffusion anisotrope.

L'anisotropie en configuration Moyens Angles (ligne SWING ; 7keV ; 6m) est visible sur les motifs 2D (à gauche). De façon générale, nous avons affaire à des motifs de type ellipse. Après regroupement dans des secteurs angulaires étroits de 20° , on voit l'effet du taux d'élongation λ sur les spectres $I_{//}(q)$ à droite et $I_{\perp}(q)$ à gauche.

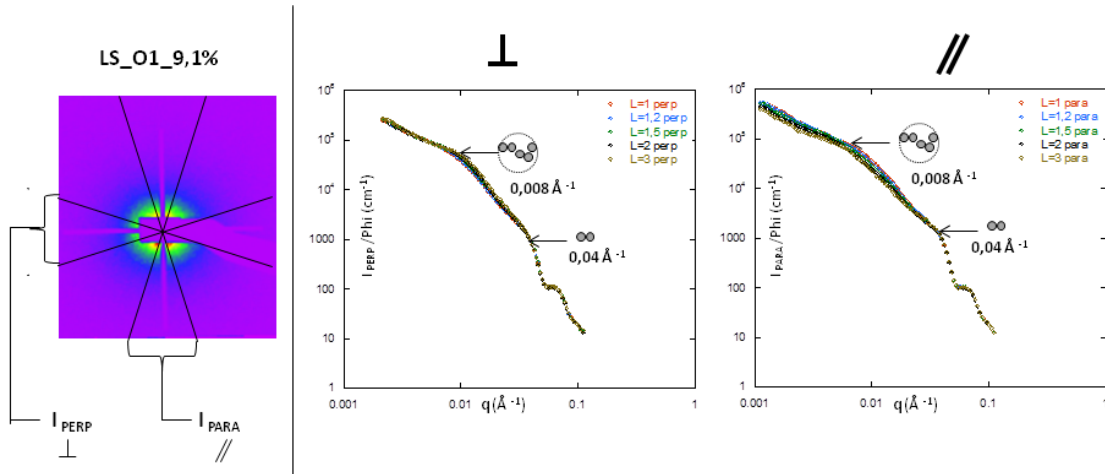


FIGURE 5.8: Exemple sur l'échantillon LS-O1-9,1%. A gauche, motif anisotrope à $\lambda = 3$. A droite, spectres obtenus après regroupement PARA et PERP dans des secteurs de 20° en représentation I/ϕ_{SiO_2}

Les représentations I/ϕ_{SiO_2} permettent de voir sur quelles échelles le réseau se réorganise avec λ . La superposition pour $q > 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ et la persistance de l'épaule montre que le contact entre nanoparticules est conservé lors de l'étirement dans les 2 directions.

L'anisotropie apparait à plus petit q . La nanosphère élémentaire étant indéformable sous traction, son facteur de forme P_{NP} est indépendant du taux d'élongation λ . Une autre représentation permettant de visualiser cette anisotropie serait donc la représentation du facteur de structure $S(q) = \frac{I/\phi_{SiO_2}}{P_{NP}(q)}$.

Cependant, cette représentation ne met pas clairement en évidence les échelles auxquelles les dispersions se réorganisent. Pour y remédier, nous proposons d'utiliser la même représentation que dans le chapitre 2, celle du facteur de structure inter-agrégat $S_{Inter} = \frac{(I/\phi_{SiO_2})_{Exp}}{(P_{Agg1})_{Fit}}$. Ce faisant, nous supposons que le facteur de forme de l'agrégat primaire P_{Agg1} est indépendant du taux d'élongation. L'évolution de S_{Inter} au voisinage de $q = \frac{2\pi}{2R_{NP}}$ nous permettra de juger de la validité de cette hypothèse. Nous réutilisons pour le facteur de forme de l'agrégat primaire P_{Agg1} les caractéristiques morphologiques trouvées au chapitre 2.

Sur la figure 5.9 sont représentés les facteurs de structure inter-agrégat S_{Inter} pour tous les échantillons chargés à 9,1%. Quelques comportements systématiques peuvent être mis en évidence :

- Dans le domaine $0,008 \text{ \AA}^{-1} \leq q < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ (encadrés en noir), on observe une nette diminution dans la direction PARA, une augmentation plus faible dans la direction PERP.

Ces changements peuvent correspondre à deux scénarios de réorganisation :

1. Une évolution du seul facteur de structure inter-agrégat S_{Inter} , ou déplacement du pics de corrélation entre agrégats primaires de facteur de forme constant, vers les petits angles dans la direction PARA (éloignement des agrégats), vers les grands angles dans la direction PERP (rapprochement).
2. Une évolution couplée du facteur de structure S_{Inter} et du facteur de forme de l'agrégat P_{Agg1} . L'agrégat se déforme, voire se casse sous traction.

Le premier scénario conduirait à des déplacements de pics de corrélation sans diminution notable des signaux. Dans notre cas, la diminution d'intensité dans la direction PARA d'un facteur d'environ 2 à $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ rend très plausible l'hypothèse d'un changement du facteur de forme de l'agrégat.

- Dans le domaine $q < 0,008 \text{ \AA}^{-1}$, l'évolution la plus remarquable est une diminution dans la direction PARA. Celle-ci peut s'interpréter comme la diminution de la densité apparente de l'agrégat secondaire, cohérente avec un éloignement des agrégats primaires, éventuellement couplée avec la déformation ou rupture partielle des agrégats primaires. Il est également possible que le nombre d'agréats en interaction diminue. En revanche, aucun changement notable n'est visible dans la direction PERP. Sous déformation équivalente à une compression de l'échantillon dans cette direction, le réseau secondaire garde la même structure apparente. Une faible diminution n'est observable que dans le système LS-O2-9,1%, qui peut s'interpréter comme l'augmentation des interactions répulsives entre agrégats dans cette direction.

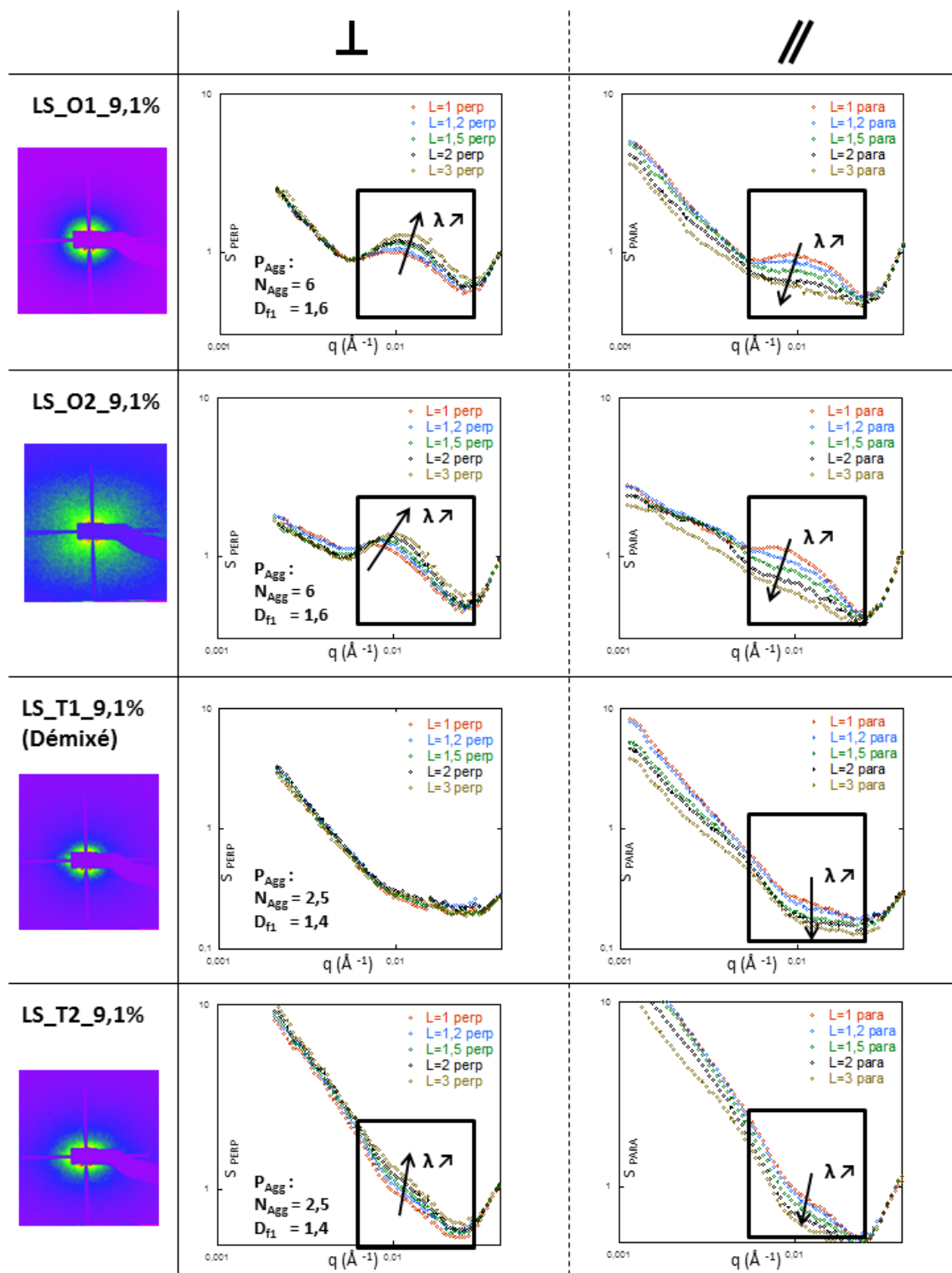


FIGURE 5.9: Systèmes modèles chargés à 9,1%. En représentation $S_{Inter}(q)$, évolution de la dispersion sous traction dans la direction PERP (à gauche) et dans la direction PARA (à droite)

Nous avons effectué la même analyse pour les systèmes chargés à 16,7% (Figure 5.10). Nous retrouvons des motifs anisotropes de type ellipse, et pour certains (LS-T1-16,7% et LS-T2-16,7%) des motifs citron, caractéristique d'une microdéchirure au sein de l'échantillon. Comme nous l'avons vu dans la partie 5.3.1.1, certains systèmes ont démixé à cette concentration en présence des réticulants ($S(q) \neq 1$ pour $q > 0,04 \text{ \AA}^{-1}$). Ceci peut limiter la pertinence des descriptions à suivre.

Néanmoins, nous pouvons voir des différences importantes avec les systèmes chargés à 9,1%.

- Dans le domaine $0,008 \text{ \AA}^{-1} \leq q < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ (encadré en noir), les changements de signaux avec le taux d'élongation sont beaucoup plus faibles. Ceci suggère qu'à concentration élevée, l'agrégat primaire se déforme beaucoup moins sous traction
- La différenciation des spectres se produit à plus petits q ($q \approx 0,007 \text{ \AA}^{-1}$). L'abaissement de la pente du signal PARA peut là encore s'interpréter là comme la diminution de la densité du réseau d'agrégats primaires, dû à leur éloignement.

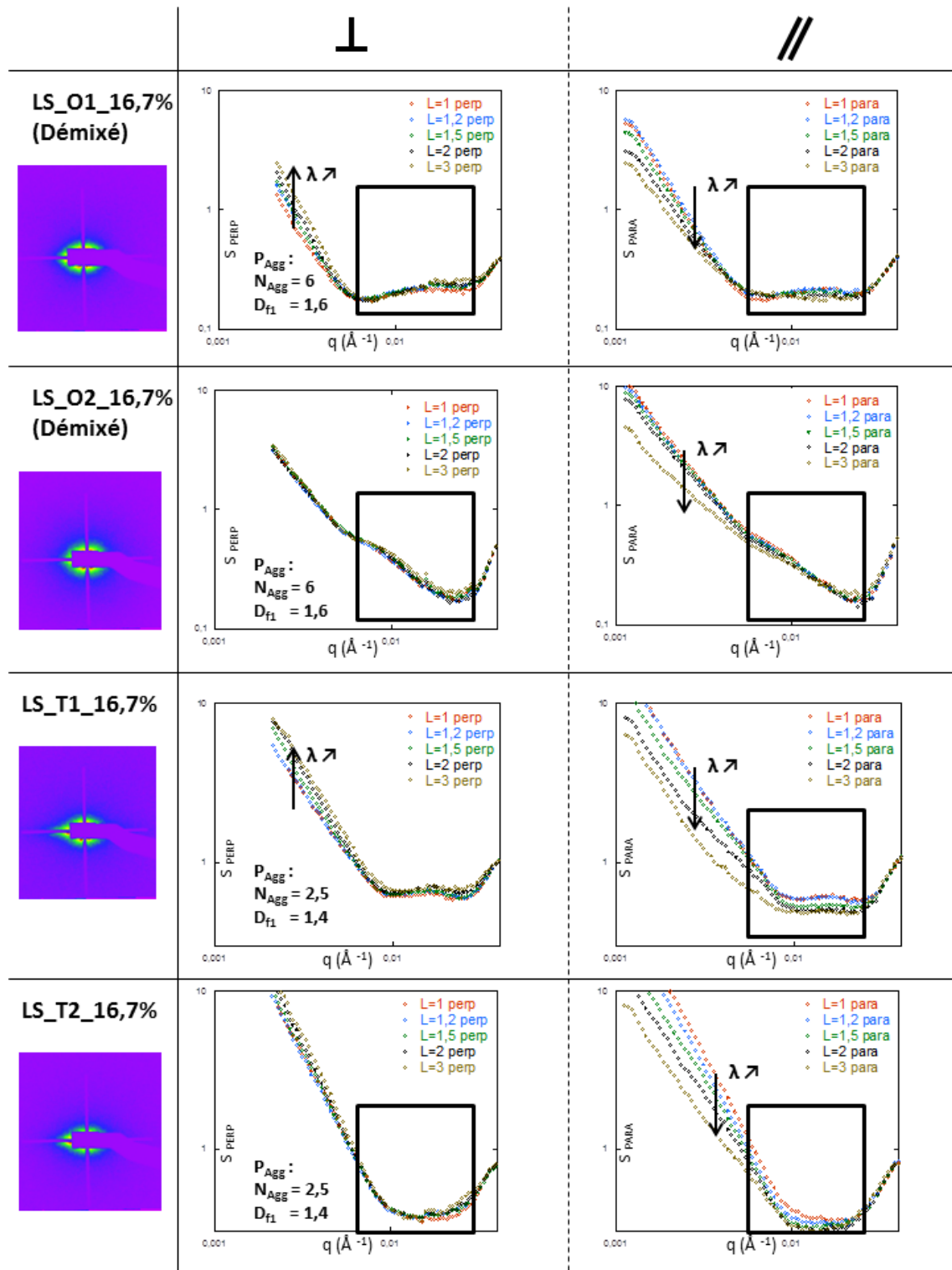


FIGURE 5.10: Systèmes modèles chargés à 16,7%. En représentation $S_{Inter}(q)$, évolution de la dispersion sous traction dans la direction PERP (à gauche) et dans la direction PARA (à droite)

Nous pouvons résumer ainsi les réorganisations sous traction des dispersions dans les systèmes modèles.

Typiquement, la contrainte macroscopique dans un caoutchouc sous traction est de 0,1 à 1MPa. Sous cette contrainte et à faible concentration (9,1%), il semble que l'agrégat primaire se déforme. Des simulations de spectres combinées à des observations par MET seront nécessaires pour savoir s'il s'agit d'une simple déformation, ou d'une rupture.

La réorganisation est particulièrement visible à grande échelle, avec la déformation des distances entre agrégats primaires. Dans la direction parallèle à l'étirement, ces distances augmentent, ce qui conduit à une diminution de la densité apparente de l'agrégat secondaire. Par contre, cette réorganisation est moins marquée dans la direction perpendiculaire : il semble que l'agrégat secondaire est trop compact pour permettre une compaction supplémentaire dans cette direction.

5.3.2.2 Systèmes industriels

Pour les systèmes industriels, la différenciation des spectres à taux d'élongation λ croissant est très faible. Pour cette raison, nous utiliserons la représentation de Kratky ; nous nous intéresserons particulièrement au déplacement du maximum, que nous avons associé à la distance de corrélation inter-agrégats dans le chapitre 2.

Comme précisé plus haut, la gamme de q observée ($q > 0,001 \text{ \AA}^{-1}$) ne permet de suivre que les réorganisations d'agréats, et pas celle des agglomérats. Nous regardons les points de concentration 8 et 15%, c'est à dire les points de concentrations comparables aux systèmes modèles étudiés précédemment.

Contrairement aux systèmes modèles de la partie précédente, les motifs de diffusion anisotropes sont principalement de type papillon (Figure 5.11), forme associée au fait que les distances inter-agrégats se déforment différemment des agrégats. Il n'existe aucun moyen simple de découpler ces deux contributions à l'anisotropie. Mais les intensités regroupées dans les directions PARA et PERP sont déjà riches en information.

Pour toutes les concentrations et tous les taux de déformation λ , les spectres se superposent pour $q > 0,025 \text{ \AA}^{-1}$. On retrouve la structure petite échelle de la ZeoSil1165MP, insensible au malaxage. De façon cohérente, cette structure petite échelle qui n'est pas modifiée par cisaillement, ne l'est pas plus sous traction uniaxiale.

Le changement le plus remarquable est le déplacement vers les petits angles du maximum dans la direction PARA. Ceci traduit l'augmentation des distances de corrélation inter-agrégats dans la direction PARA, également vue dans les systèmes modèles.

Dans la direction PERP, le suivi de ce maximum n'est pas évident, car il n'est pas entièrement visible dans notre fenêtre d'observation. Il semble que ce maximum se déplace vers les grands angles, traduisant une diminution des distances inter-agrégats dans cette direction. Mais ce déplacement n'est vraiment remarquable que lorsque le maximum est suffisamment important dans la fenêtre accessible.

Nous avons vu, dans les systèmes modèles, que la réorganisation se produit progressivement, dès les plus faibles taux d'élongation ($\lambda=1,2$). Dans les systèmes industriels, sauf pour le système M-O1-8,4% (Figure 5.11, première ligne), elle ne survient qu'à des taux d'élongation plus élevés, typiquement $\lambda \geq 2$.

Il semble donc que les distances de corrélations se déforment moins sous traction dans les systèmes industriels (du moins ceux concernés par cette description) que dans les systèmes modèles. Une première explication pourrait être la différence de morphologie des agrégats. Une autre pourrait être la différence d'homogénéité des échantillons à l'échelle mésoscopique, résultant des différentes voies de réticulation. Tandis que les échantillons modèles, réticulés par dissolution des réticulants en solution, donnent des films très homogènes, les échantillons industriels, réticulés par incorporation des réticulants à l'état de poudre, forment des films contenant des bulles mésoscopiques. Il est très probable que celles-ci perturbent la distribution des contraintes et des déformations, au moins dans le volume sondé en DXPA.

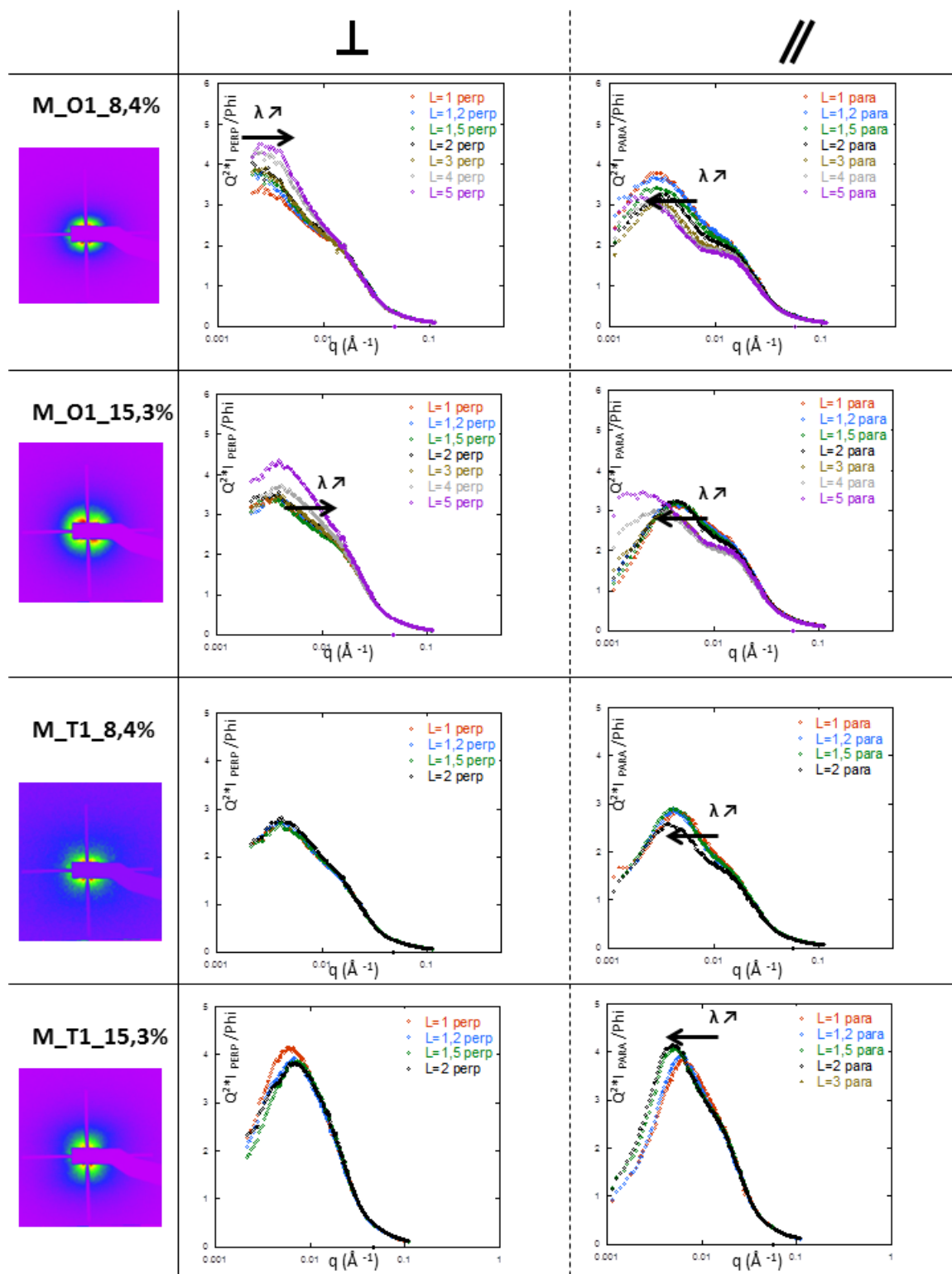


FIGURE 5.11: Systèmes industriels : Evolution de la dispersion sous traction

5.3.2.3 Conclusion

La DXPA a permis de montrer les anisotropies de dispersion à l'échelle locale induite par la déformation uniaxiale.

Aux échelles supérieures à celle de l'agrégat ou agrégat primaire, nous voyons dans la direction parallèle à l'étirement l'augmentation des distances inter-agrégat. Dans les systèmes modèles, la densité apparente des agrégats secondaires diminue dans la direction parallèle à l'étirement, sous l'effet d'une traction correspondant à des contraintes de l'ordre du MPa.

A ce stade, nous n'avons pas caractérisé la déformation et/ou rupture des agrégats. Par lecture des spectres, celle-ci semble très probable dans les systèmes modèles peu concentrés. Pour aller plus loin, la simulation complète des spectres combinée à une caractérisation par MET sera nécessaire.

5.4 Conformation sous traction

Comme dans le chapitre 3, nous travaillons seulement sur des systèmes modèles de masse $M_n=40\text{kg/mol}$, en condition de Contraste Moyen Nul, pour accéder au pur signal de chaîne.

Comme dans la partie précédente consacrée aux charges, nous regarderons dans un premier temps l'effet de la réticulation sur la conformation, avec le système non réticulé comme témoin. Ensuite, nous regarderons l'évolution sous traction dans les systèmes réticulés en présence de silice.

5.4.1 Etat isotrope : analyses préliminaires

5.4.1.1 Effet de taille des chaines D

Le tableau 5.2 présentent les propriétés des chaines D déterminées par GPC qui seront utilisées dans cette partie :

	M_n	M_w
SBR-H	40.000	41.700
SBR-D	40.000	96.267

TABLE 5.2: Caractérisation par GPC des chaines H et D pour les mesures de diffusion sous traction

A noter que nous travaillons avec un batch beaucoup plus polydisperse que dans le chapitre 3. Nous nommons Batch1 la matrice CMN utilisée dans le chapitre 3, Batch2 la matrice CMN préparée avec les chaines D ci-dessus.

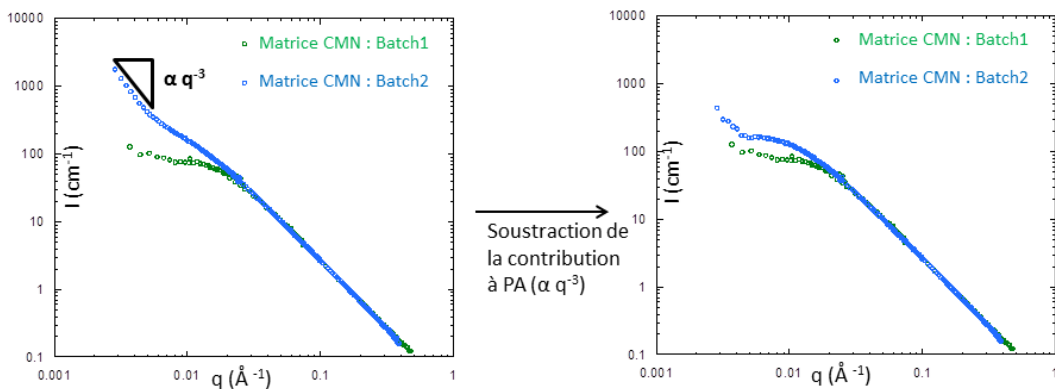


FIGURE 5.12: Effet de la taille des chaines D sur le signal de la matrice CMN non réticulée

La figure 5.12 à gauche permet de comparer directement l'effet de la polydispersité (taille) des chaînes D sur le signal en condition de CMN. Dans le batch 2, nous retrouvons dans une moindre mesure l'effet de la longueur des chaînes sur la miscibilité que nous avons illustré dans la partie 3.3.2.1. La remontée en q^{-3} à petits angles traduit un début de démixtion, due à la masse de chaînes D plus élevée.

Toutefois, nous voyons à q intermédiaire un plateau se dessiner. En soustrayant la contribution en q^{-3} à petits angles, nous pouvons faire réapparaître ce plateau, d'où nous pourrions extraire une taille de chaîne. Le résultat de cette opération est illustré sur la figure 5.12 à droite. On observe que le plateau à petits angles est plus haut avec le batch 2 (165cm^{-1}) qu'avec le batch 1 (85cm^{-1}), ce qui est en accord avec le fait que la masse des chaînes est plus grande dans le batch 2. Dans la suite, nous comparerons des signaux où cette contribution aura été préalablement soustraite.

5.4.1.2 Effet de la réticulation

Regardons maintenant l'effet de la réticulation. La figure 5.13 montre les spectres DNPA des matrices CMN préparées avec le Batch2, en présence des réticulants (en rouge) et en leur absence (en vert).

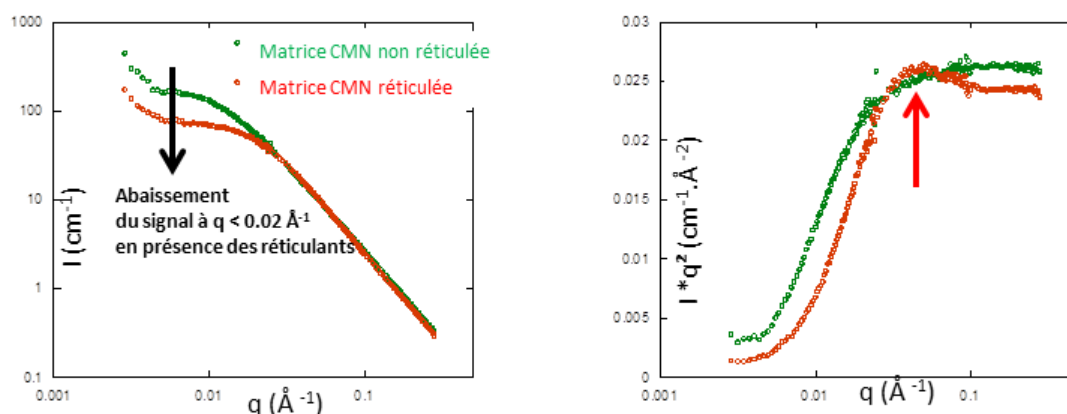


FIGURE 5.13: Effet de la réticulation sur la conformation des chaînes dans la matrice CMN

Deux différences majeures peuvent être mises en évidence. Dans la représentation de Kratky, le signal de la chaîne en présence des réticulants présente un maximum local (Figure 5.13 à droite, flèche rouge). Aux plus grandes valeurs de q , on retrouve un plateau, caractéristique du comportement gaussien aux échelles de tailles inférieures à celle du rayon de giration de la chaîne. L'interprétation de ce maximum n'est pas immédiate, mais traduit un écart par rapport au pur facteur de forme de la chaîne gaussienne décrit par la fonction de Debye (équation (3.5)).

D'autre part, nous observons un abaissement du signal à $q < 0,02\text{Å}^{-1}$ en présence des réticulants (Figure 5.13 à gauche). Des interprétations possibles de ce comportement sont une

diminution des interactions H/D en présence des réticulants ou le blocage de la démixtion des chaînes par la réticulation.

Quand on compare la matrice pure réticulée avec les systèmes chargés à 1% (Figure 5.14), ce maximum local n'est plus visible en présence des charges : on retrouve un comportement comparable à ceux que nous avons étudiés dans le chapitre 3.

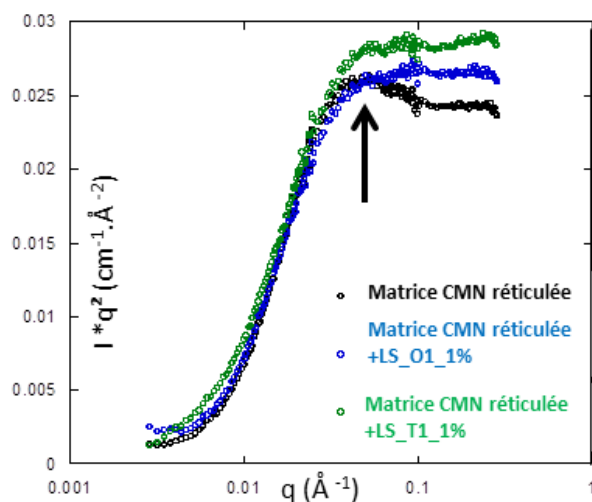


FIGURE 5.14: Comparaison des signaux de la matrice CMN réticulée, en l'absence de charges et en présence d'une faible fraction de charges (1%v.)

Au final, il est difficile de définir un effet de la réticulation sur la conformation.

Dans la suite, nous nous contenterons de comparer les signaux des systèmes à l'état étiré, pour un même échantillon à différents taux d'élongation, en fonction de la dispersion.

5.4.2 Evolution sous traction

Nous allons maintenant regarder l'évolution sous traction de la conformation des chaînes, dans différentes condition de dispersion. Comme dans le chapitre 3, nous confrontons la dispersion caractérisée par DXPA et la conformation caractérisée par DNPA en condition de CMN.

5.4.2.1 Dispersion par DXPA

Nous avons vu au chapitre 3 que les dispersions dans les systèmes modèles de masse $M_n=40\text{kg/mol}$ sont très agrégées, et de surcroit très peu sensibles aux agents pour des concentrations de 10%.

Ce résultat se retrouve sur la figure 5.15. L'absence de plateau à petits angles traduit une très forte agrégation, même si dans la limite de 5% en concentration, elle apparait un peu plus modérée avec TESPT (Figure 5.15 à droite). Nos dispersions (agrégations) sont comparables à celles observées dans les systèmes homologues non réticulés.

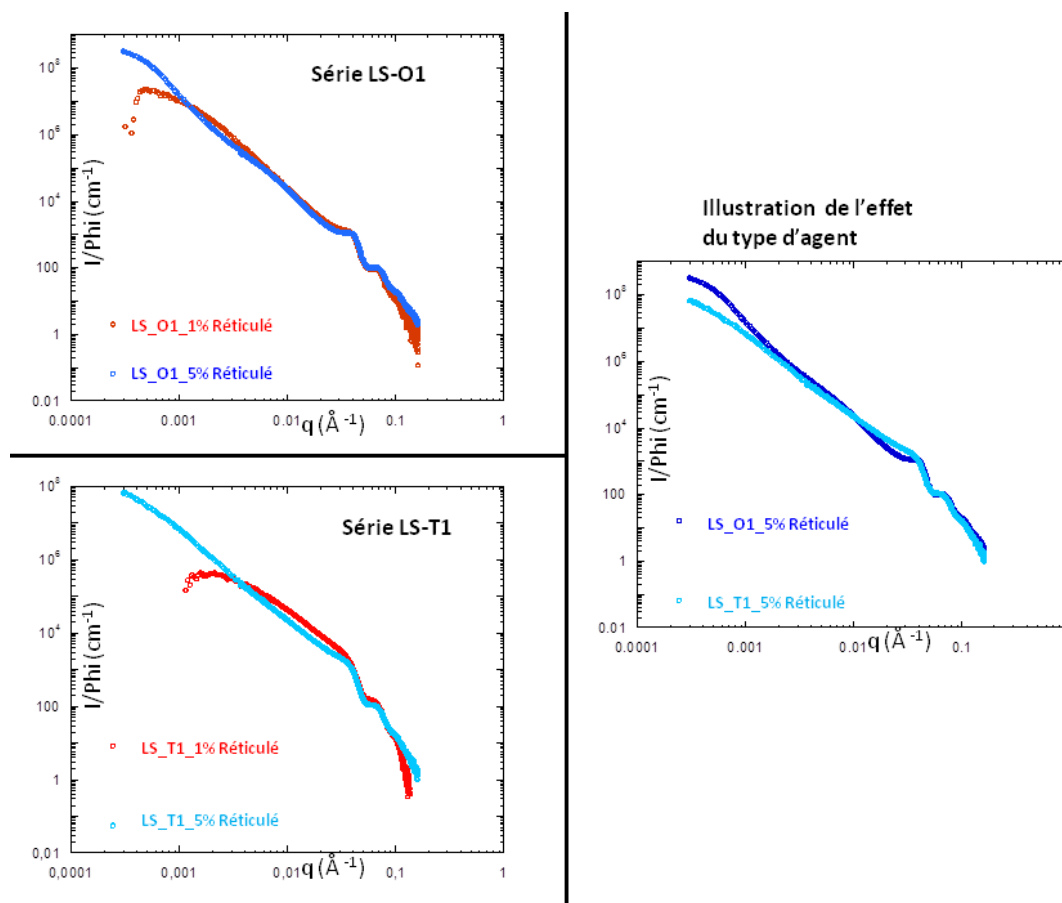


FIGURE 5.15: Dispersions dans les systèmes CMN réticulés

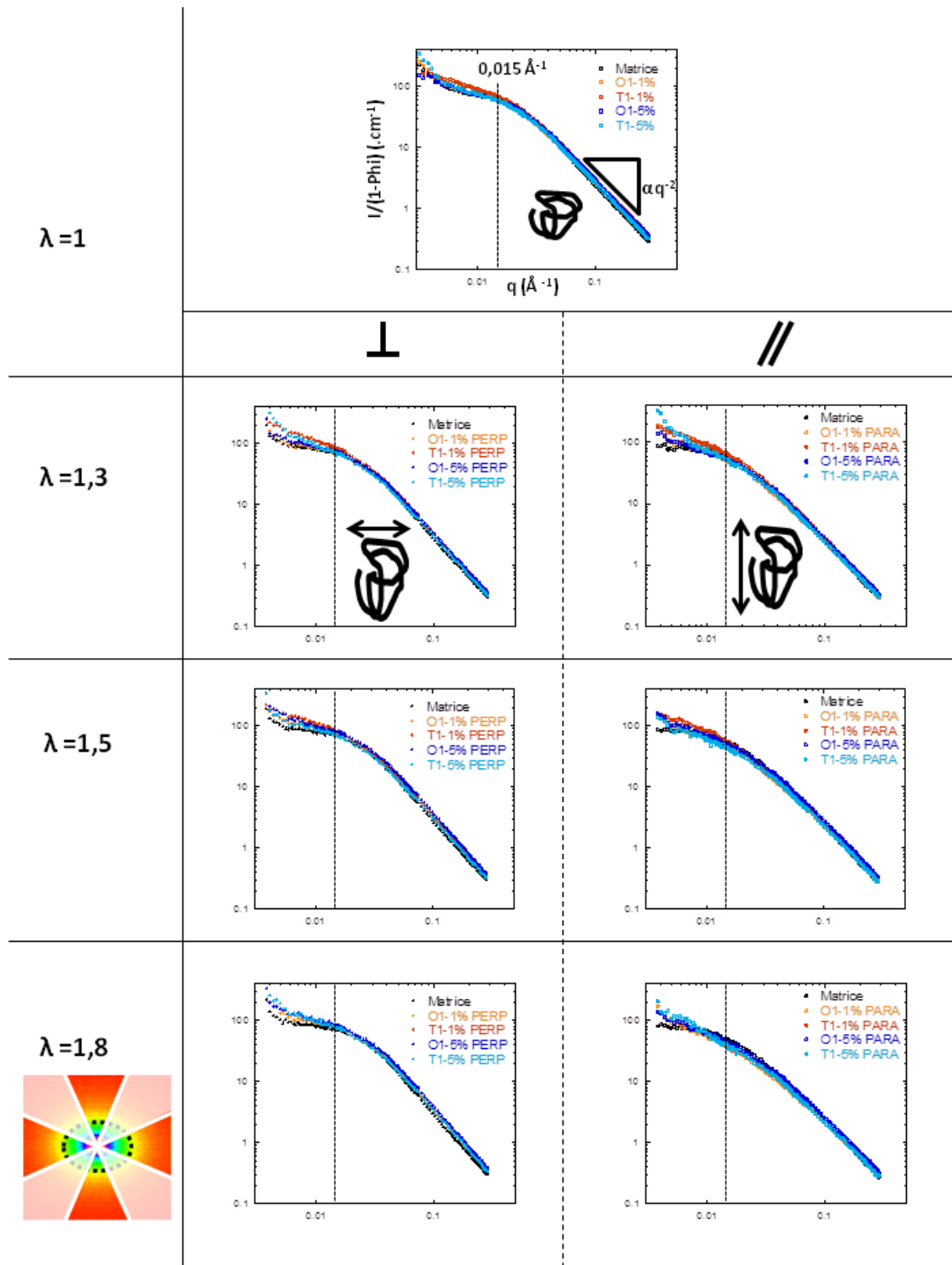
5.4.2.2 Conformation par CMN

La figure 5.16 présente les signaux de chaines en représentation $I(q)$, dans les directions PARA et PERP après regroupement par bi-secteurs de 30 degrés, avec les différentes dispersions caractérisées précédemment et à λ croissant.

Comme dans le chapitre 3, nous considérons séparément deux domaines : le domaine $qR_g > 1$ (ou $q > 0,015 \text{ \AA}^{-1}$) correspondant aux tailles inférieures à celle du rayon de giration de la chaine non déformée, et le domaine $qR_g < 1$ (ou $q < 0,015 \text{ \AA}^{-1}$) correspondant aux tailles supérieures.

Dans le domaine $qR_g > 1$, dans les deux directions principales de déformation, pour tous les taux d'élongation λ et indépendamment de la fraction de silice et du type d'agent, les signaux se superposent bien à celui de la matrice. Aux échelles de taille inférieure à celle du rayon de giration de la chaine, il ne semble pas y avoir de différence notable dans le mode de déformation, en présence ou en l'absence de charge.

Dans le chapitre 3, nous avons vu que ce sont principalement des phénomènes de démixtion de chaines H et chaines D avec organisations en domaines qui sont visibles dans le domaine $qR_g < 1$. Ici, le signal de ces domaines démixés a en grande partie été supprimé lorsque nous avons soustrait la contribution en q^{-3} à petits angles afin d'obtenir un plateau d'intensité, comme expliqué précédemment. Si nous admettons que cette soustraction a été correctement effectuée, alors la différenciation des signaux observée dans ce domaine correspond à des différences dans les tailles de chaines.

FIGURE 5.16: Evolution de la conformation de la chaîne sous traction en représentation $I(q)$

Nous avons donc tenté une évaluation des rayons de giration dans les directions principales de déformation. Comme l'expression analytique du facteur de forme d'une chaîne déformée est mathématiquement complexe, nous avons choisi une expression valable seulement dans le domaine de Guinier ($qR_g < 1$). Cette expression inclut la *Random Phase Approximation*, avec des rayons de giration déformés dépendants de la direction. Nous n'ajustons donc que la partie de la courbe dans domaine de Guinier. La figure 5.17 montre un exemple de fit dans ce domaine. On voit clairement qu'aux grands angles, la déformation est perdue ("perte d'affinité"), la chaîne retournant vers sa configuration initiale aux petites distances (typiquement inférieures à la distance moyenne entre points de réticulation). Malgré le nombre de points expérimentaux réduit dans ce domaine, une estimation précise à environ 10% près est possible.

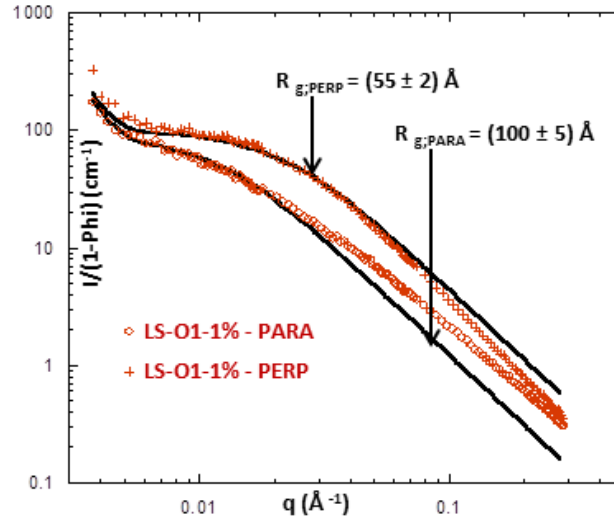


FIGURE 5.17: Evaluation du rayon de giration de la chaîne dans les directions PARA et PERP, dans le domaine $qR_g < 1$

Les meilleures modélisations ont été obtenues en imposant un facteur de Flory χ égal à 0 (pas d'interaction chaînes H / chaînes D), et le tableau 5.3 résume les valeurs obtenues.

Echantillon	Matching	$\lambda = 1$	$\lambda = 1,3$		$\lambda = 1,5$		$\lambda = 1,8$	
		$R_{g,ISO}$	$R_{g,//}$	$R_{g,\perp}$	$R_{g,//}$	$R_{g,\perp}$	$R_{g,//}$	$R_{g,\perp}$
Matrice	-	68	71	59	75	58	82	56
LS-O1-1%	OK	69,5	78	61	86	58	100	56
LS-Si1-1%	OK	66	71	57	79	57		
LS-O1-5%	OK	67	75	57	81	54	95	52
LS-Si1-5%	OK	71	77	61	88	60	95	57

TABLE 5.3: Extraction de taille de chaînes dans le domaine $qR_g < 1$

Il existe des modèles permettant de prédire la déformation de la pelote statistique de polymère sous déformation. Nous détaillons ci-après les trois plus courants pour ce qui est de l'expression du rayon de giration :

1) Modèle affine :

Les chaînes gaussiennes subissent à l'échelle locale la même déformation qu'à l'échelle macroscopique. Les dimensions de la chaîne déformée sont alors données par les relations

$$\begin{cases} \left(\frac{R_{g, //}}{R_{g, ISO}}\right)^2 &= \lambda^2 \\ \left(\frac{R_{g, \perp}}{R_{g, ISO}}\right)^2 &= \frac{1}{\lambda} \end{cases}$$

Ce modèle est irréaliste pour un caoutchouc en équilibre avec la déformation. Comme expliqué précédemment, les chaînes retrouvent une conformation isotrope aux petites échelles.

2) Modèle de jonctions affines [134] :

Les chaînes gaussiennes relaxent entre les points d'enchevêtrement et les points de réticulation, tout en maintenant ces points déplacés affinement. Les dimensions de la chaîne déformée sont alors données par les relations

$$\begin{cases} \left(\frac{R_{g, //}}{R_{g, ISO}}\right)^2 &= \frac{\lambda^2 + 1}{2} \\ \left(\frac{R_{g, \perp}}{R_{g, ISO}}\right)^2 &= \frac{\frac{1}{\lambda} + 1}{2} \end{cases}$$

Ce modèle est beaucoup plus réaliste. Mais la condition de déplacement affine des jonctions a été reconnue comme généralement trop contraignante.

3) Modèle du réseau fantôme [135] :

Les chaînes gaussiennes sont considérées comme indépendantes et peuvent se croiser elles-mêmes. Les enchevêtrements et les points de réticulation peuvent fluctuer autour d'une position moyenne, l'ordre de grandeur de cette fluctuation étant d'une fraction du rayon de giration. Ce modèle prend également en compte la fonctionnalité f , qui correspond au nombre de segments partant d'un point d'enchevêtrement. Pour une fonctionnalité typique $f=4$, les dimensions de la chaîne déformée sont données par les relations

$$\begin{cases} \left(\frac{R_{g, //}}{R_{g, ISO}}\right)^2 &= \frac{\lambda^2 + 3}{4} \\ \left(\frac{R_{g, \perp}}{R_{g, ISO}}\right)^2 &= \frac{\frac{1}{\lambda} + 3}{4} \end{cases}$$

Nous pouvons confronter les déformations obtenues de nos fits avec ces modèles, simplement pour comparer les ordres de grandeurs. Cette confrontation est visible sur la figure 5.18. Il est difficile de faire coïncider nos données avec l'un de ces modèles. Toutefois, dans la direction PARA, les chaînes semblent suivre un comportement intermédiaire entre le modèle à jonctions affines et le modèle fantôme. Ceci traduit une relaxation importante des chaînes sous déformation, ce qui n'est pas surprenant car nos échantillons ne sont que faiblement réticulés (à peine au-dessus du point de gel des chaînes courtes).

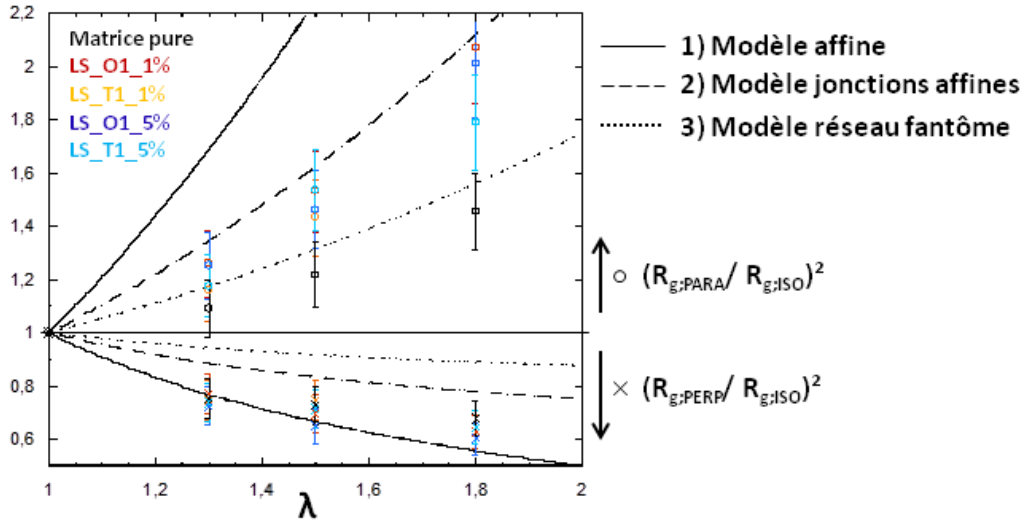


FIGURE 5.18: Test des modèles de chaînes déformées

5.4.2.3 Conclusion

Dans nos conditions de préparation, la réticulation a peu d'influence sur le comportement gaussien de la chaîne.

A l'état étiré, les charges n'induisent aucune amplification ou atténuation de déformation de la chaîne. Cette conclusion nous semble importante pour comprendre l'origine du renforcement des caoutchoucs.

Chapitre 6

Synthèse et discussion

Ce dernier chapitre sera consacré à la synthèse des résultats et cherchera à faire le lien entre les propriétés mécaniques et les caractérisations structurales des systèmes.

Nous nous focaliserons sur les deux phénomènes mis en évidence au chapitre 4 : le renforcement et la transition liquide-solide viscoélastique. Il existe dans la littérature des modèles prédictifs de renforcement fondés sur des considérations structurales, que nous avons présentés au chapitre 1. Nous en avons défini un, inspiré de ces modèles déjà existants, qui permettra de mettre en évidence les caractéristiques du système les plus influentes sur le renforcement.

6.1 Introduction

Au cours des chapitres précédents, nous avons montré les points suivants.

1. Grâce au bon contraste électronique SBR/silice, la dispersion des charges a pu être étudiée par Diffusion de Rayons X aux Petits Angles.

Dans les deux types de systèmes avec une masse de chaînes $M_n=140\text{kg/mol}$, les dispersions présentent une organisation multi-échelle avec 3 types d'objets. Un nous intéresse particulièrement : l'agrégat primaire, à l'échelle intermédiaire, assemblée de nanoparticules élémentaires en forte cohésion.

Dans les systèmes modèles, ils sont le résultat d'un processus d'agrégation de nanoparticules en solution. Ces agrégats primaires sont susceptibles de s'assembler à leur tour pour former des agrégats secondaires de plus grande taille.

Dans les systèmes industriels, ils sont le résultat d'un processus de désagglomération d'agglomérats ; les agglomérats résiduels peuvent être considérés comme une deuxième population d'objets indépendante.

Cet agrégat présente une forte dépendance avec le type et la quantité d'agent de dispersion, en termes de morphologie (rayon et compacité) et de distribution spatiale (distances de corrélation).

2. La conformation des chaînes a pu être mesurée par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles dans des conditions très spécifiques : des systèmes modèles avec des masses de chaînes faibles ($M_n=40\text{kg/mol}$), de rayon de giration très petit par rapport aux tailles d'agrégats et à leurs distances de corrélation. Aucun changement notable du rayon de giration et du comportement gaussien n'a été observé dans ces conditions. La mesure n'est pas réalisable avec la masse $M_n=140\text{kg/mol}$, et le résultat obtenu avec $M_n=40\text{kg/mol}$ n'est pas transposable de façon évidente : nous avons en effet observé un effet important de la masse de chaîne sur la dispersion dans les systèmes préparés par voie de solution.
3. La réponse visco-élastique à faible déformation, étudiée par Analyse Mécanique Dynamique, a montré deux évolutions typiques d'un polymère nanocomposite au-dessus de sa température de transition vitreuse, à fraction de silice croissante :
 - A haute fréquence (régime élastique), une augmentation du module élastique (ou facteur de renforcement),
 - A basse fréquence, une augmentation des temps terminaux, et dans certains cas, l'approche éventuelle d'une transition liquide-solide visco-élastique,
 Deux phénomènes dont nous avons vu qu'ils dépendent de la dispersion via les conditions d'agent et la fraction de silice.
 Une différence remarquable entre les deux types de systèmes est un déplacement vers les temps longs (basses fréquences) du maximum du module de perte, observé spécifiquement dans les systèmes modèles, qui pourrait être associé à un confinement de la dynamique des chaînes.
4. Enfin, nous avons abordé la réorganisation à grande déformation, caractérisée par Diffusion de Rayonnement à Petits Angles. Concernant la réorganisation du réseau de charges, un point commun aux deux types de systèmes est la réorganisation à l'échelle des agrégats, essentiellement celle de leurs corrélations spatiales : les distances de corrélation augmentent dans le sens de la déformation, alors qu'en direction transverse, elles diminuent ou restent les mêmes. Des analyses complémentaires, comprenant de la MET et des simulations des spectres de DXPA, sont nécessaires pour aller au bout de cette étude, c'est à dire caractériser la déformation et/ou réorientation des agrégats.

Concernant la déformation des chaînes, dans les systèmes modèles constitués de petites chaînes, celles-ci se déforment de façon sensiblement identique, avec ou sans charges. Aucune amplification de déformation de la chaîne n'est observée en présence de nanoparticules agrégées, avec des dispersions caractérisées par des tailles d'agrégats et des distances de corrélation inter-agrégat très grandes par rapport au rayon de giration de la chaîne.

Dans ce problème multi-échelle, nous proposons une discussion des mécanismes de renforcement basée sur les échelles de taille. La figure 6.1 résume toutes celles rencontrées dans les systèmes de masse $M_n=140\text{kg/mol}$.

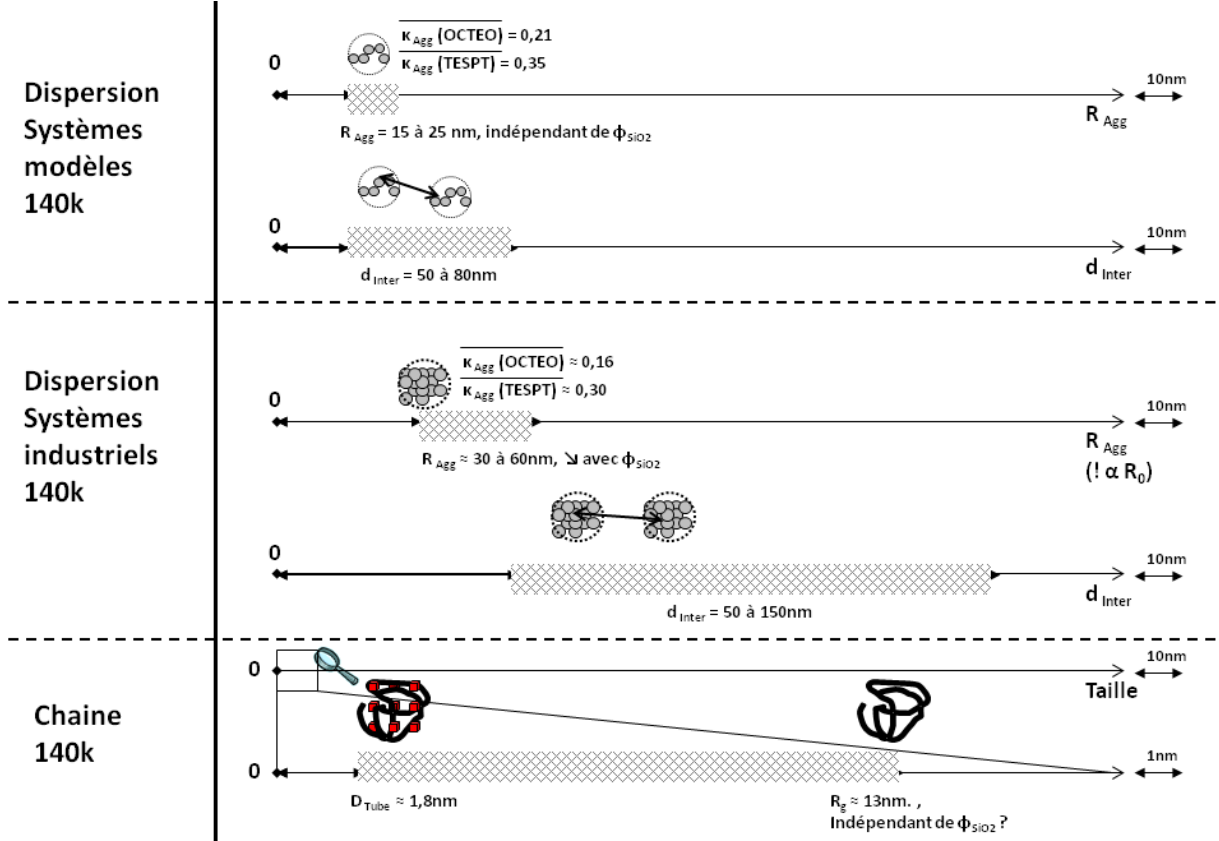


FIGURE 6.1: Résumé des échelles de longueur en jeu dans nos systèmes

Dans cette discussion, nous allons considérer séparément le renforcement à haute fréquence (10Hz) et à basse fréquence (0,01Hz). En considérant les échelles de longueurs associées à ces deux régimes, nous allons entamer notre discussion avec l'hypothèse suivante : le renforcement à haute fréquence (resp. basse fréquence) serait corrélé à l'organisation spatiale des charges à petite échelle (resp. grande échelle).

La confrontation de nos données de mécanique avec un modèle de renforcement adapté nous permettra d'établir quelle est l'échelle de taille déterminante dans le niveau de renforcement.

6.2 Renforcement à haute fréquence : rôle du réseau de charges

6.2.1 Choix d'un modèle de renforcement

Nous souhaitons corréler de façon quantitative les caractéristiques de la dispersion obtenues au chapitre 2 et l'évolution des propriétés mécaniques commentées qualitativement au chapitre 4. Nous avons vu dans le chapitre 4 la nécessité d'introduire un modèle incluant la notion de percolation.

Nous adoptons un modèle rhéologique, inspiré du modèle de Takayanagi étendu au concept de percolation (cf. partie 1.3.3), basé sur une description hydrodynamique en-dessous d'un certain seuil, et une divergence de type percolation au-delà ((6.1)). Dans le cadre de notre hypothèse, nous considérons à cette fréquence la fraction d'agrégats et le seuil de percolation d'agrégats.

$$G_R = 1 + 2,5\phi_{Agg} + \Theta(\phi_{Agg} - \phi_{Agg;c}) \times \beta \times \left(\frac{\phi_{Agg} - \phi_{Agg;c}}{1 - \phi_{Agg;c}} \right)^{1,8} \quad (6.1)$$

où $\phi_{Agg} = \phi_{SiO_2}/\kappa$ est la fraction d'agrégats,

$\phi_{Agg;c}$ est le seuil de percolation d'agrégats,

Θ est la fonction Heaviside ($=0$ pour $\phi_{Agg} < \phi_{Agg;c}$; $=1$ sinon),

β est un préfacteur dont la signification physique est délicate à déterminer à ce stade, et que nous appelons "module réduit du réseau de charge".

Le profil typique de cette fonction en fonction de ϕ_{SiO_2} ainsi que l'influence des paramètres sus-cités est illustré sur la figure 6.2 :

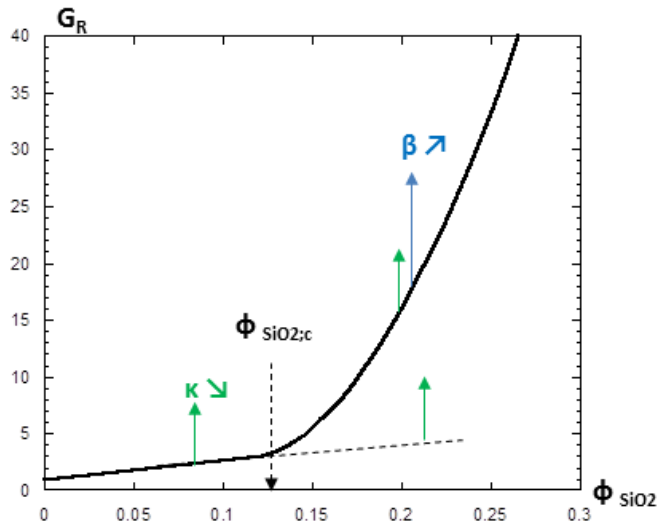


FIGURE 6.2: Profil typique de la fonction (6.1) en fonction de ϕ_{SiO_2} et influence de ses paramètres

Précisons bien qu'il ne s'agit pas d'un modèle de percolation au sens strict du terme, mais d'un modèle incluant la notion de connectivité au-delà d'un certain seuil de percolation. Cette expression va simplement nous permettre de modéliser l'évolution des facteurs de renforcement, et de les corrélérer semi-quantitativement aux caractéristiques de la dispersion des agrégats établies au chapitre 2.

6.2.2 Corrélations dispersion-mécanique

Nous faisons l'hypothèse que le renforcement à 10Hz peut être décrit par la dispersion à l'échelle des agrégats (morphologie et corrélations spatiales). Dans nos modélisations par le modèle (6.1), deux informations sont directement récupérées de nos analyses structurales :

- La compacité κ . Elle est indépendante de la fraction de silice dans les systèmes modèles. Pour les systèmes industriels, elle varie faiblement : nous prenons sa valeur moyenne $\overline{\kappa_{SAXS}}$ sur les 5 points de concentrations.
- Le seuil de percolation $\phi_{Agg;c}$. Dans les systèmes modèles, nous considérerons que la présence d'agrégats secondaires est une preuve de la percolation des agrégats primaires, ce qui est une hypothèse forte. Nous le définissons donc inférieur à la concentration où se forment les agrégats secondaires. Dans les systèmes industriels, la valeur absolue du degré de connectivité I n'étant pas déterminée avec précision, ce paramètre est ajusté en cohérence avec les observations faites en MET.

Notre paramètre d'ajustement principal est donc le paramètre β . Les figures 6.3 et 6.4 montrent les meilleures modélisations obtenues avec cette démarche, pour les systèmes modèles et industriels respectivement. Le tableau 6.1 résume les paramètres de modélisation associés.

Série	Compacité d'agrégat		Seuil de percolation		β
	$\overline{\kappa_{DXPA}}$	κ_{Meca}	$\phi_{SiO_2;c;structurale}$	$\phi_{Agg;c;Meca} \rightarrow \phi_{SiO_2;c;Meca}$	
LS-O1	0,21	0,22	<4,7%	8% \rightarrow 3%	3
LS-O2	0,21	0,22	<16,7%	70% \rightarrow 15%	2
LS-T1	0,35	0,33	<9,1%	21% \rightarrow 7%	9
M-O1	0,16	0,16	<12%	55% \rightarrow 9%	2,2
M-O2	0,16	0,16	<12%	55% \rightarrow 9%	1,6
M-T1	0,30	0,30	<12%	20% \rightarrow 6%	4
M-T2	0,28	0,28	<12%	20% \rightarrow 6%	10

TABLE 6.1: Résumé des paramètres de modélisation

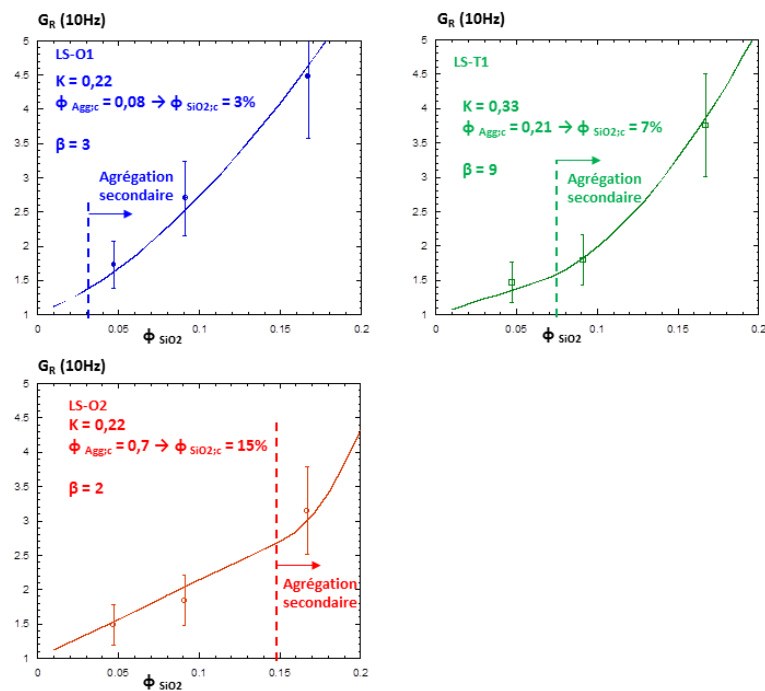


FIGURE 6.3: Modélisation du renforcement à 10Hz dans les systèmes modèles

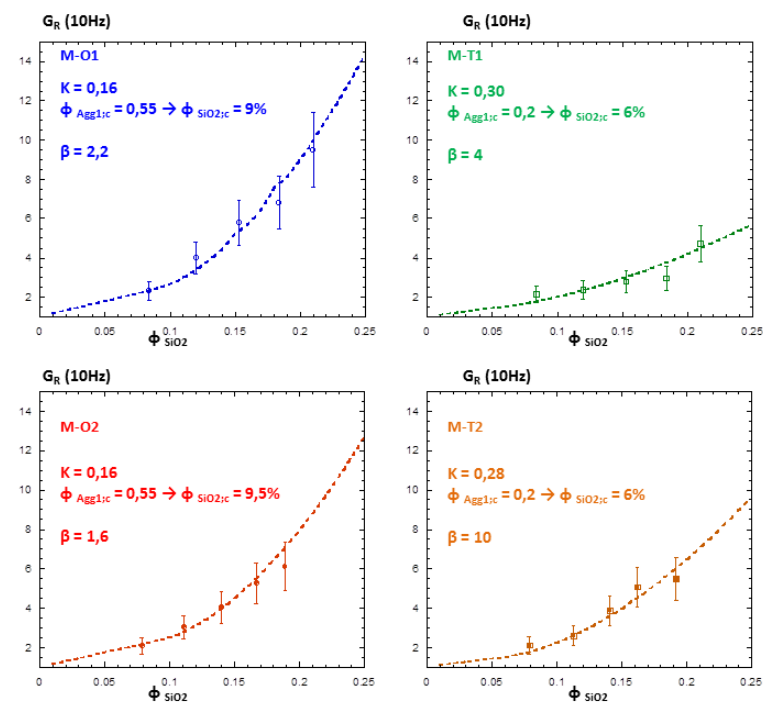


FIGURE 6.4: Modélisation du renforcement à 10Hz dans les systèmes industriels

Notre modèle, et notre hypothèse sur le seuil de percolation d'agrégats primaire $\phi_{Agg;c}$, permet d'ajuster nos données. Le renforcement à haute fréquence ($\omega > \omega_{Rept}$) serait principalement régi par les agrégats (systèmes industriels) ou agrégats primaires (systèmes modèles).

Regardons maintenant la grandeur β , que nous avons appelée "module réduit du réseau de charges" et qui décrit le renforcement au-delà du seuil de percolation. La figure 6.5 représente cette grandeur en fonction du degré d'interpénétration I pour tous les systèmes, modèles et industriels. La courbe de régression, en rouge, permet de visualiser un comportement très net : le paramètre β diverge vers de très grandes valeurs lorsque le degré d'interpénétration I décroît vers la valeur 1, c'est-à-dire lorsque les agrégats interagissent à courtes distances, et forment un réseau plus dense. On peut donc imaginer que le réseau de connections effectives qui se construit au-delà du seuil de percolation, implique des forces plus grandes lorsque les distances entre agrégats sont plus faibles.

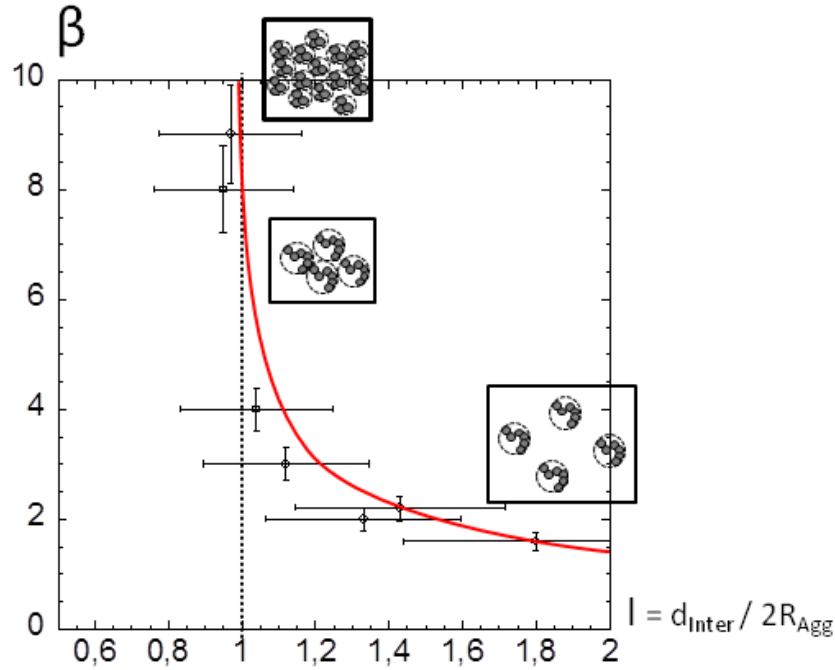


FIGURE 6.5: Corrélation entre le module réduit du réseau de charges β et le degré d'interpénétration I

6.2.3 Résumé

Le renforcement à haute fréquence ($\omega > \omega_{Rept}$) est principalement régi par les agrégats ou agrégats primaires.

1. Quelle que soit la concentration en charges du système, la première propriété structurale déterminant l'importance du facteur de renforcement est la compacité de l'agrégat : une compacité d'agrégat basse favorise des facteurs de renforcement élevés.
2. Le seuil de percolation mécanique semble coïncider avec le seuil d'agrégation secondaire (agrégation des agrégats). Au-delà de ce seuil de percolation, le renforcement provient principalement de la formation de ce réseau de charges, en l'occurrence d'agrégats. Ce réseau constitue un renfort rigide qui conduit à la divergence du facteur de renforcement. Cette divergence du facteur de renforcement est d'autant plus importante que le degré d'interpénétration des agrégats est faible (densité du réseau d'agrégats plus élevée), induisant des forces plus élevées.

Du point de vue industriel, l'objectif principal est d'atteindre des facteurs de renforcement élevés. A cette fin, les meilleurs choix en termes de formulation peuvent se résumer ainsi.

Dans des systèmes faiblement chargés (typiquement 8%v. de silice), il est préférable de choisir comme agent dispersant l'OCTEO en quantité modérée (1 quantité nominale). Le renforcement est alors favorisé par la faible compacité des agrégats.

Dans des systèmes fortement chargés (typiquement au-delà de 20%v. de silice), il est préférable de choisir comme agent dispersant le TESPT en quantité importante (2 quantités nominales, ou plus). Le renforcement est alors favorisé par la faible maille du réseau d'agrégats.

6.3 Renforcement à basse fréquence

Regardons maintenant le renforcement à basse fréquence ($\omega < \omega_{Rept}$). Pour rappel, cette notion à prendre avec précaution car elle illustre essentiellement une augmentation des temps terminaux plus qu'une augmentation de module élastique.

Conformément à notre hypothèse, nous allons regarder si nous pouvons le corrélérer à la dispersion à grande échelle : agrégats secondaires dans les systèmes modèles, agglomérats dans les systèmes industriels.

6.3.1 Rôle du réseau de charges

Nous avons vu que les dispersions à grande échelle sont généralement mal caractérisées, parce-que nous ne pouvons pas extraire la taille finie des plus grands objets.

Dans les séries modèles, seule la série LS-O2 présente des agrégats secondaires de taille "mesurable", à 16,7%. Nous pouvons extraire des tailles d'agrégats primaires et secondaires par des fonctions de Guinier, et un nombre d'agrégation secondaire N_{Agg2} grâce à la donnée de $S_{Agg2} = \frac{I/\phi_{SiO_2}}{P_{Agg} \cdot S_{Inter}}$ à petits angles.

La figure 6.6 à gauche montre le résultat de cette démarche. Nous obtenons pour les agrégats primaire et secondaire les rayons de giration $R_{g;Agg1} = 200\text{\AA}$ et $R_{g;Agg2} = 650\text{\AA}$, et un nombre d'agrégation secondaire $N_{Agg2} = 10$, ce qui nous donne pour l'agrégat secondaire une compacité $\kappa = \frac{N_{Agg2} \cdot R_{g;Agg1}^3}{R_{g;Agg2}^3} = 0,29$. Nous tentons alors une modélisation point par point avec notre modèle rhéologique, sans percolation d'agrégats secondaires ($\phi_{Agg2;c}$ très supérieur à la fenêtre d'observation, Figure 6.6 en haut à droite), et avec percolation immédiate d'agrégats secondaires ($\phi_{Agg2;c}=0$, Figure 6.6 en bas à droite).

Ces tentatives de modélisation sont des échecs (particulièrement flagrants en représentation semi-logarithmique). Ceci peut s'expliquer de deux façons.

- L'échelle des agrégats secondaires n'est pas l'échelle pertinente pour décrire le renforcement à 0,01Hz ;
- Notre modèle rhéologique semble adapté pour décrire le renforcement d'un matériau dont le comportement élastique est dominant par rapport au comportement visqueux ($G' \gg G''$), comme le montre le succès des modélisations de la partie 6.2.2, à 10 Hz, dans le régime élastique à la fois de la matrice et du nanocomposite. Ce n'est plus forcément le cas pour un matériau dont le comportement visqueux est comparable au comportement élastique ($G' \approx G''$)., c'est-à-dire à la fin du régime élastique, et à l'approche du régime de fluage.

En dehors de toute tentative de modélisation, une dernière observation permet de conclure sur notre hypothèse.

Comparons les systèmes LS-O2-4,7% et LS-O1-4,7%. Entre une dispersion d'agrégats primaires non agrégés (LS-O2-4,7%) et une dispersion avec les mêmes agrégats primaires fortement agrégés (LS-O1-4,7%), nous observons des facteurs de renforcement à basse fréquence quasi identiques ($G_R(0,01\text{Hz}) \approx 13 \pm 10\%$; cf. figure 4.11 en haut à droite).

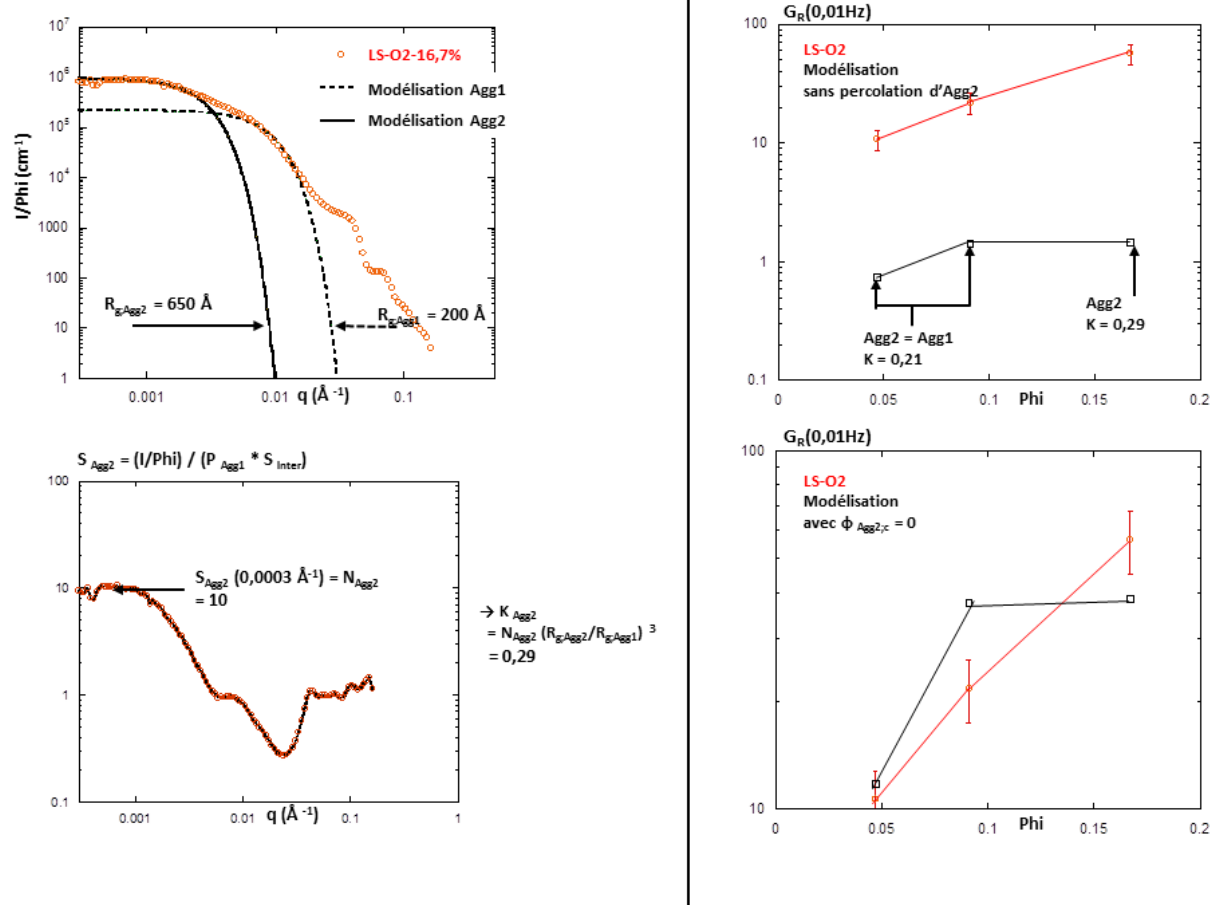


FIGURE 6.6: Extraction d'une taille et compacité d'agrégat secondaire (à gauche), et tentative de modélisation de $G_R(0,01Hz)$ avec ces informations par le modèle 6.1 (à droite, en représentation semi logarithmique). En haut à droite, sans percolation d'agrégats secondaires. En bas à droite, avec percolation immédiate d'agrégats secondaires ($\phi_{Agg2;c}=0$)

Au final, dans les systèmes modèles, le renforcement à basse fréquence n'est pas directement corrélable à la dispersion à l'échelle des agrégats secondaires.

Concernant les systèmes industriels, nous avons considéré la contribution des agglomérats à $q < 0,001 \text{Å}^{-1}$ comme une contribution additive au signal de diffusion. Revenons un moment sur cette hypothèse : considérons-la comme un deuxième niveau d'organisation. De manière analogue, $S_{Aggl} = \frac{I/\phi_{SiO_2}}{P_{Aggl} \cdot S_{Inter}}$ nous renseigne sur la structure de l'agglomérat.

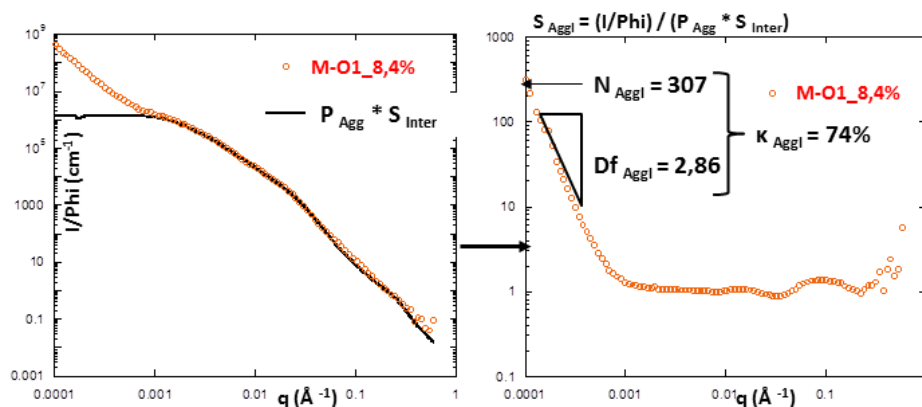
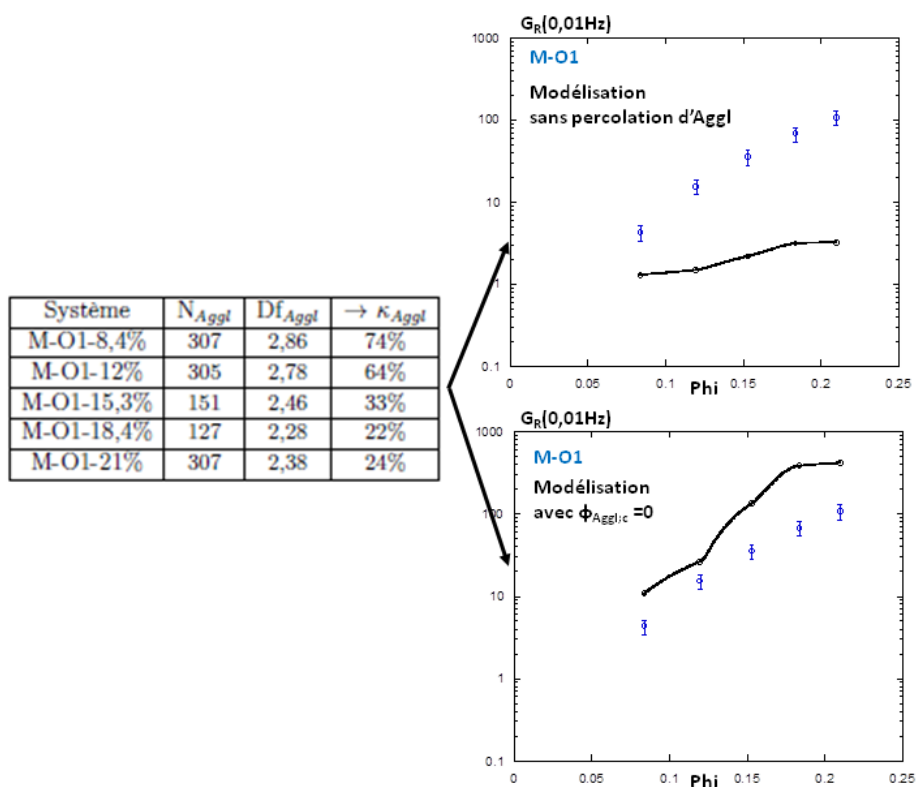
Bien que nous n'ayons pas de plateau d'intensité, nous prenons $S_{Aggl}(1.10^{-4} \text{Å}^{-1})$ comme le nombre d'agrégation secondaire N_{Aggl} et la pente $D_{f,Aggl}$ comme sa dimension fractale. Nous pouvons calculer une compacité d'agrégat secondaire κ_{Aggl} comme précédemment. La démarche est résumée sur la figure 6.7 et appliquée pour l'exemple sur la série industrielle M-O1 (Figure 6.8, à gauche).

Puis comme précédemment, nous tentons sur la figure 6.8 une modélisation point par point du renforcement à basse fréquence, sans percolation d'agglomérats (Figure 6.8, en haut à droite), et avec percolation immédiate d'agglomérats ($\phi_{Aggl;c}=0$: figure 6.8, en bas à droite).

Pas plus que pour la série modèle LS-O2, le renforcement à basse fréquence n'est descriptible par la structure grande échelle.

Remarquons par ailleurs la très grande variation de κ_{Aggl} obtenue par notre démarche (Figure 6.8, à gauche), entre des valeurs anormalement élevées (74%) et des valeurs disons habituelles pour des structures fractales (25%). Plutôt qu'une réalité morphologique du système, ceci est probablement une conséquence de notre problème initial : la mauvaise connaissance que nous avons de la structure à grande échelle, en termes de fraction et taille d'agglomérats.

Sur ces deux exemples, particulièrement celui des systèmes modèles, il est clair que les prédictions de termes de renforcement à basse fréquence (0.01Hz), avec notre modèle de percolation pour les agrégats secondaires ou agglomérats, ne sont pas applicables. D'autres contributions entrent en jeu.

FIGURE 6.7: Estimation d'une compacité d'agglomérat κ_{Aggl} FIGURE 6.8: Tentative de modélisation du renforcement à basse fréquence de la série M-O1 avec le réseau d'agglomérat. En haut à droite, sans percolation d'agglomérat ; en bas à droite, avec $\phi_{Aggl;c}=0$

6.3.2 Autres contributions possibles au renforcement à basse fréquence

A ce stade, nous n'avons pas pu relier le comportement mécanique à basse fréquence à la dispersion des charges caractérisée par DXPA. La suite de notre discussion sera essentiellement qualitative et cherchera à définir les mécanismes les plus probables dans ce régime.

A basse fréquence, l'essentiel du comportement est soit un décalage du point de croisement (G' ; G''), soit une amorce de plateau aux fréquences les plus faibles ("transition liquide solide"). Dans le cas des systèmes modèles, on observe de surcroît un décalage du maximum de G'' vers les basses fréquences.

Ces changements se traduisent par une très forte augmentation du facteur de renforcement $G_R(0.01\text{Hz})$, qui n'est donc pas le meilleur paramètre à utiliser ici, comme nous venons de le voir dans la partie 6.3.1.

Dans la littérature, différents mécanismes ont été invoqués pour expliquer les changements dans la réponse rhéologique à basse fréquence :

1. La formation d'un réseau connecté de charges (percolation de charges),
2. La formation d'un réseau charges-polymère-charges, mettant en jeu les interphases de polymère immobilisé (ponts vitreux),
3. Une augmentation de la densité d'enchevêtrements induite par les charges,
4. Un ralentissement de la dynamique des chaînes adsorbées à la surface des charges,
5. A des temps de relaxation très longs, la diffusion des particules qui peut être observée sous la forme d'une relaxation secondaire.

6.3.2.1 Niveau de renforcement et transition liquide-solide

6.3.2.1.1 Réseau connecté de charges

Cette hypothèse a été en partie discutée plus haut.

En comparant les facteurs de renforcement à 0,01Hz et les dispersions entre les systèmes LS-O1-4,7% et LS-O2-4,7%, nous avons pu conclure que ni la connectivité des agrégats primaires, ni celles des agrégats secondaires, ne permet d'expliquer le renforcement à basse fréquence.

Concernant les augmentations des temps terminaux caractérisés par le croisement des courbes (G' ; G'') (chapitre 4), nous pouvons raisonner sur les séries LS-O1 et LS-O2.

Le seuil de transition liquide-solide apparent est quasi identique entre ces deux séries (entre 9,1% et 16,7%), alors que la percolation des agrégats primaires a lieu à plus haute fraction de silice dans la série LS-O2 (16,7%) que dans la série LS-O1 (4,7%, soit avant le seuil de transition liquide solide).

De même, dans les systèmes industriels, cette transition apparente a systématiquement lieu vers 15%, alors que la connectivité structurale à grande échelle est systématiquement observable en MET à des fractions plus basses ($\leq 12\%$).

Sur la base de ces considérations qualitatives, il semble que la formation d'un réseau connecté de charges à grande échelle n'est pas le seul phénomène déterminant le comportement à basse fréquence d'un nanocomposite.

Nous pouvons affiner ces analyses par un traitement quantitatif des données de module élastique G' , inspiré de l'approche de Song et Zheng décrite dans le chapitre 4. Nous modélisons les données G' par la fonction suivante :

$$G'_{Nanocomposite} = A.G'_{Matrice} + G'_{Add} \quad (6.2)$$

où A est une constante multiplicative (proche du facteur de renforcement G_R à haute fréquence) et G'_{Add} une constante élastique additive ; ces deux constantes ne dépendent que de la fraction de silice. Certaines de ces modélisations sont représentées sur la figure 6.9, pour une série modèle (Série LS-O1, à gauche) et une série industrielle (Série M-O1, à droite). L'ajout, à la contribution multiplicative A de la contribution additive G'_{Add} rend bien compte des formes des courbes G' .

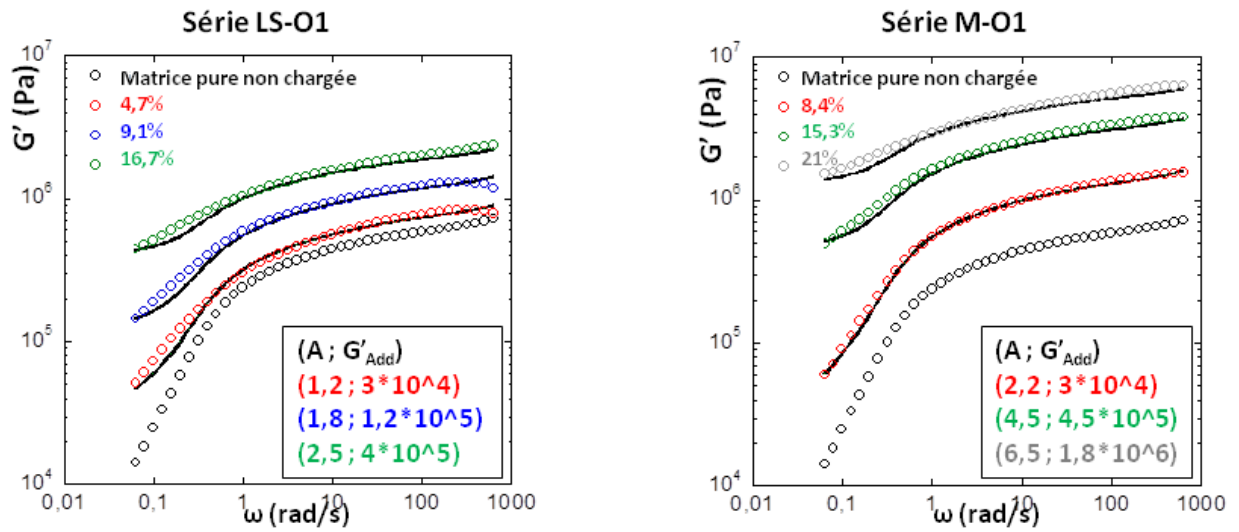


FIGURE 6.9: Modélisation de données G' par la fonction (6.2) (courbes noires). En insert, les valeurs A et G'_{Add} utilisées pour modéliser.

L'influence de la contribution élastique additive G'_{Add} est importante principalement à basse fréquence. La figure 6.10 représente cette grandeur G'_{Add} en fonction de la fraction de silice ϕ_{SiO_2} pour les deux séries de la figure la figure 6.9. Il semble que cette contribution additive peut être décrite par une même courbe maîtresse (Figure 6.10, en pointillés), et ce indépendamment du type de système.

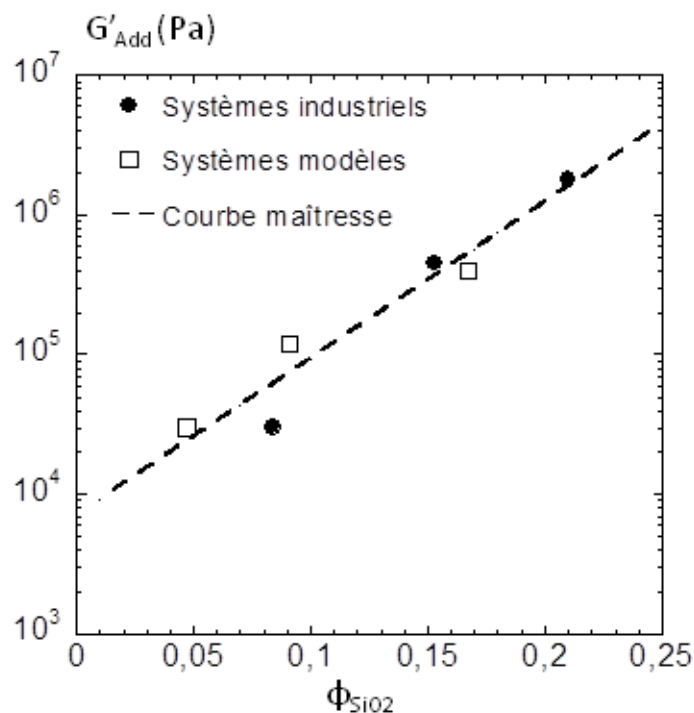


FIGURE 6.10: Contributions élastiques additives G'_{Add} en fonction de la fraction de silice pour les séries de la figure 6.9

L'origine de cette contribution additive reste à déterminer précisément. Mais celle-ci semble indépendante du type de système, et en particulier des dispersions de charges dont nous avons montré les différences au chapitre 2. La matrice étant identique entre les deux types de systèmes, ceci est un argument de plus pour affirmer que le régime d'écoulement est régi principalement par la dynamique des chaînes, plutôt que par la dispersion des charges.

6.3.2.1.2 Contribution de couches ou ponts vitreux

Nous considérons à partir de ce paragraphe une implication des chaînes dans les mécanismes de renforcement à basse fréquence.

Nous avons mentionné dans le chapitre 1 l'existence d'une couche de polymère vitreux aux interfaces charge-matrice. Ces zones vitreuses, lorsqu'elles ont une épaisseur assez importante, peuvent percoler et constituer des "ponts vitreux" formant ainsi un réseau rigide, comme illustré par la figure 6.11.

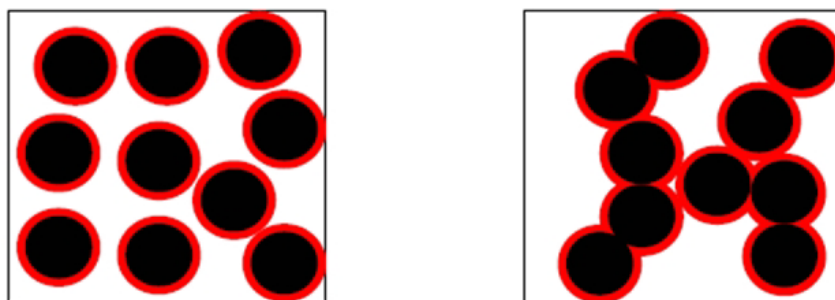


FIGURE 6.11: Représentations schématisées de coquilles vitreuses (en rouge) qui peuvent percoler pour former des ponts vitreux (à droite).

Pour certains auteurs [131], l'invariance de la conformation des chaînes en présence des charges mesurée par DNPA est un argument suffisant pour affirmer qu'il n'y a pas, sinon une très faible fraction volumique de polymère impliqué dans ces coquilles ou ponts vitreux.

À supposer que cet argument soit valide, que les chaînes dans cet état vitreux aux interfaces subissent des changements dans leur conformation, il n'est de toute façon pas utilisable dans notre cas puisque nos mesures de conformation ont été réalisées dans des systèmes très différents de ceux discutés ici (masses de chaîne et dispersions différentes).

Pour évaluer cette contribution de polymère vitreux, des caractérisations par RMN ou par DSC sont nécessaires.

La vraie raison pour laquelle cette hypothèse nous paraît peu crédible est la suivante : dans la partie précédente (6.2.2), nous avons pu corrélérer le renforcement à haute fréquence à la seule dispersion des agrégats, sans considération particulière d'une couche vitreuse. Son rôle semble donc négligeable à haute fréquence ; cela devrait être encore plus vrai à basse fréquence, puisque son épaisseur décroît avec la température, conformément à la relation de Berriot et coll. (relation (1.1)) et au principe d'équivalence temps-température.

Il est donc contradictoire de l'invoquer pour expliquer seulement le renforcement à basse fréquence.

6.3.2.1.3 Augmentation de la densité d'enchevêtrements induite par les charges

Dans le modèle développé par Sarvestani [136, 137], les chaînes individuelles peuvent s'adsorber de façon réversible à la surface de plusieurs charges. Elles présentent alors des "segments pontants" entre deux charges et des segments libres, comme illustré sur la figure 6.12.

Ce modèle considère donc les charges comme des points d'enchevêtrements additifs et prédit une forte dépendance de la réponse visco-élastique avec la durée de vie des jonctions charge-chaîne, en particulier à basse fréquence où la transition liquide-solide est associée à la relaxation des "segments pontants".

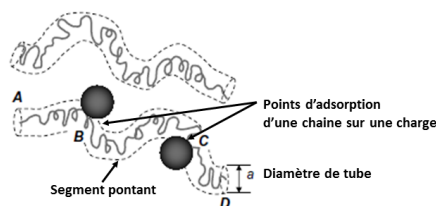


FIGURE 6.12: Représentation schématique d'une chaîne libre et d'une chaîne adsorbée dans un fondu enchevêtré [137]. L'effet des enchevêtrements est représenté par la présence du tube de reptation de diamètre a , supposé inchangé en présence des charges. Les points B et C représentent deux points d'adsorption de la chaîne.

Ce modèle suppose que les distances entre charges sont petites par rapport à la taille de la chaîne. Considérons la taille de chaîne dans nos systèmes : son rayon de giration R_g vaut 13nm pour la masse 140kg/mol.

Cette taille est comparable à la distance centre à centre entre deux nanoparticules au contact dans un agrégat, soit environ 15nm dans les systèmes modèles et 12nm dans les systèmes industriels. En revanche, elle est largement inférieure aux distances de corrélation inter-agrégats : celles-ci varient de 50 et 80nm dans les systèmes modèles, soit 4 à 6 fois le rayon de giration, et jusqu'à 200nm dans les systèmes industriels, soit jusqu'à 15 fois le rayon de giration.

Supposer l'adsorption d'une chaîne entre deux agrégats supposerait donc un changement important du rayon de giration des chaînes, en présence de charges corrélées à des distances très grandes par rapport au rayon de giration. Ce qui contredirait totalement notre résultat du chapitre 3 sur les chaînes de masse 40kg/mol.

L'adsorption d'une chaîne qui ne verrait pas sa conformation modifiée en présence des charges n'est donc concevable qu'à la surface d'une même particule, ou au mieux à la surface d'un agrégat entre deux nanoparticules au contact. Dans cette situation, la quantité de points d'adsorption et de "segments pontants" est beaucoup plus faible que dans le modèle de Sarvestani.

Cette modèle où les agrégats joueraient le rôle de points d'enchevêtrements additifs pour les chaînes, par adsorption charge-chaîne, n'est clairement pas crédible pour nos systèmes.

6.3.2.1.4 Ralentissement de la dynamique par adsorption des chaines aux interfaces charge-chaîne

Avec les considérations sur les tailles et distances du paragraphe précédent, un ralentissement de la dynamique des chaines ne peut se discuter qu'en considérant l'adsorption d'une chaîne entière à la surface d'une charge.

Nous avons effectué sur les systèmes industriels de mesures de gomme liée par extraction dans un bon solvant (Figure 6.13). Le protocole de cette méthode est décrit en annexe D. Avec ces mesures, nous pensions pouvoir mesurer des quantités de chaines adsorbées aux interfaces, et corrélérer ces quantités à l'évolution du module à basse fréquence.

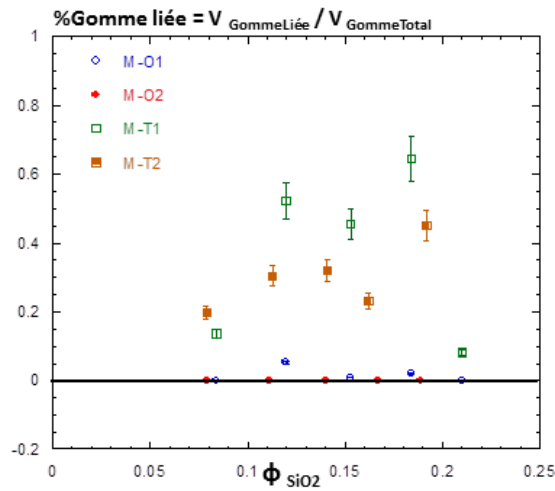


FIGURE 6.13: Quantité de gomme liée dans les systèmes industriels évaluée par extraction dans un bon solvant

Des mesures non nulles ne sont obtenues que pour les systèmes avec TESPT. Remarquons d'abord que les épaisseurs moyennes correspondantes, 10nm après calcul (cf. annexe D), ne sont clairement pas comparables à l'épaisseur typique d'une couche vitreuse (≈ 1 nm).

Ensuite, le fait que des quantités non nulles ne sont mesurées qu'avec le TESPT, est cohérent avec la possibilité qu'a le TESPT d'introduire du couplage charge-matrice. Il est toutefois surprenant de trouver moins de gomme liée dans la série M-T2 que dans la série M-T1, alors que la quantité d'agent de couplage y est plus importante.

Comparons simplement les séries M-O1 et M-T1. La série M-T1 est plus riche en gomme liée, mais présente un facteur de renforcement à 0,01Hz plus faible que la série M-O1 (cf. chapitre 4).

Cette observation montre que le comportement rhéologique à basse fréquence n'est pas simplement corrélable à la quantité de polymère adsorbé dans le système.

6.3.2.1.5 Relaxation secondaire du réseau de charges

Un autre phénomène pourrait intervenir à basse fréquence : la relaxation secondaire du réseau de charges. Dans notre fenêtre expérimentale, ces temps caractéristiques très longs ne sont pas observables. Mais le début de la relaxation secondaire, sous la forme d'une contribution au comportement élastique, pourrait être présent. Ceci pourrait expliquer les contributions additives, avec temps terminaux mesurables, observées dans les systèmes à faible fraction de silice (partie [6.3.2.1.1](#)).

Dans notre cas, les agrégats les plus petits sont également ceux en plus forte interaction avec la matrice (cas des systèmes avec TESPT). Une diminution de taille va dans le sens d'une diminution des temps de diffusion, mais cet effet est impossible à découpler de celui des interactions charge-matrice. Nous ne pouvons pas discuter davantage sur ce phénomène.

6.3.2.2 Comportement du module de perte : un confinement de la dynamique des chaines ?

Nous avons vu au chapitre 4 la différence remarquable du comportement du maximum du module de perte G'' entre les deux types de systèmes. Dans les systèmes modèles, celui-ci se déplace vers les basses fréquences quand la fraction de silice augmente. Dans les systèmes industriels, sa position est invariante, dans les limites de l'analyse de Song et Zheng.

Dans nos systèmes modèles préparés par voie de solution, ce déplacement pourrait provenir d'un effet parasite de traces de solvant, qui n'aurait alors aucun intérêt.

Sans mentionner ce potentiel effet parasite, certains auteurs [138] ont associé ce déplacement à un effet de confinement de la dynamique.

D'un point de vue rhéologique, cette dynamique des chaines en présence des charges est descriptible par le modèle de reptation de de Gennes, en termes de reptation en présence d'obstacles fixes [139]. Dans ce cadre, la longueur apparente du tube d_{App} est réduite en présence des charges, selon la relation (6.3) :

$$\frac{1}{d_{App}^2} = \frac{1}{d_{Tube}^2} + \frac{1}{d_{Geo}^2} \quad (6.3)$$

où d_{Tube} est la longueur de tube du polymère non chargé, d_{Geo} est une longueur de confinement induite par les charges.

A ce stade, des mesures complémentaires de dynamique de chaines sur nos systèmes sont nécessaires. Mais nous pouvons constater une différence importante sur le seuil au-delà duquel ce confinement est observé. Chez Nusser et coll., ce confinement n'est observé que pour des fractions supérieures à 20% (Figure 6.14, en rouge [138]).

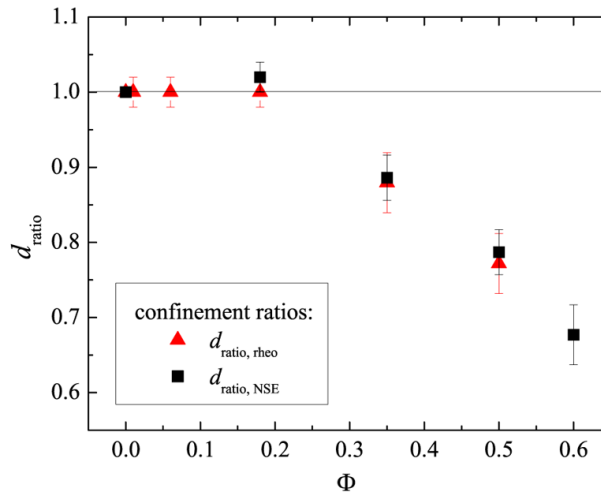


FIGURE 6.14: Evolution de la longueur de tube mesuré en rhéologie et par Echo de Spin Neutronique (NSE) [140]

Le traitement de Song et Zheng sur les modules de perte G'' dans le chapitre 4 a permis de mettre en évidence des comportements comparables à ceux observés par Nusser. Dans nos systèmes modèles, ce décalage de G'' est observé à partir de concentrations beaucoup plus faibles (4,7%). Dans nos systèmes industriels, au contraire, aucun déplacement notable n'est observé jusqu'à 21%. Du moins, il est beaucoup plus faible que dans les systèmes modèles.

Nous pouvons rechercher un lien entre nos dispersions et le seuil de cet effet de confinement. Raisonnons sur les agrégats. Dans les systèmes modèles, nous avons des agrégats primaires de rayon R_{Agg1} égal 15 ou 25nm, corrélés à des distances comparables à leur diamètre (facteur $I \approx 1$). Dans les systèmes industriels, ces agrégats sont de rayon R_{Agg} variant de 30 à 60nm, et également corrélés à des distances comparables à leur diamètre. Par ailleurs, le rayon de giration de la chaine a été évalué à 13nm pour la masse 140kg/mol.

Une caractéristique importante dans cet effet de confinement de dynamique pourrait donc être le rapport de taille entre l'agrégat et la chaîne, $\frac{R_{Agg}}{R_{g;Chaîne}}$, égal à 1 à 2 pour les systèmes modèles, 2 à 4 pour les systèmes industriels. Le confinement de la dynamique des chaînes serait d'autant plus favorisé que le rapport de taille entre l'agrégat et la chaîne se rapproche de 1.

Dans notre cas, comme les agrégats sont généralement au contact ($I \approx 1$, soit $d_{Inter} \approx 2R_{Agg}$), cet effet pourrait aussi bien s'expliquer avec les distances inter-agrégats, via le rapport $\frac{d_{Inter}}{R_{g;Chaîne}}$.

Une étude avec des dispersions plus variées permettrait de préciser l'importance relative de ces deux grandeurs caractéristiques.

6.4 Résumé

Nous avons considéré des systèmes nanocomposites avec les caractéristiques structurales suivantes :

- Des dispersions avec une organisation multi-échelle présentant 3 types d'objets - nanoparticule, agrégat, et agglomérat ou agrégat secondaire -, les agrégats étant corrélés à des distances centre à centre comparables à leur diamètre.
- Des chaines dont le rayon de giration gaussien est comparable au rayon de la nanoparticule élémentaire, mais très petit par rapport aux tailles d'agrégats et leurs distances de corrélation.

Dans ce type de systèmes, le renforcement met en jeu des mécanismes différents selon la fréquence.

1) Dans le domaine de fréquence $\omega > \omega_{Rept}$,

le renforcement peut-être décrit en considérant la dispersion à l'échelle des agrégats/agrégats primaires. L'amplitude du renforcement est déterminée par la compacité de l'agrégat : une faible compacité favorise les facteurs de renforcement élevés. La percolation mécanique semble coïncider avec l'agrégation des agrégats, et au-delà du seuil de percolation, la divergence du module est d'autant plus prononcée que les agrégats sont en forte interaction (corrélés à faibles distances). En termes de formulation, les facteurs de renforcement les plus élevés peuvent ainsi être obtenus en choisissant comme agent de dispersion :

- l'OCTEO en quantité modérée aux faibles concentrations en charges ;
- le TESPT en quantité importante aux concentrations élevées.

2) Dans le domaine de fréquence $\omega < \omega_{Rept}$,

le facteur de renforcement G_R exprimé comme un terme multiplicatif ne suffit pas à rendre compte des effets et ne permet l'utilisation d'un modèle simple de percolation pour un caoutchouc renforcé. Les caractéristiques plus directes sont le décalage des temps terminaux, et éventuellement une transition liquide –solide dont il faut préciser les critères avec soin. Celle-ci est assez claire en considérant une contribution additive complémentaire de la contribution multiplicative, et ne contredit pas les résultats de MET et DXPA aux grandes fractions volumiques. Aux faibles fractions de silice, deux dispersions (spectres DXPA) très différentes peuvent mener à la même rhéologie.

En plus d'une contribution de la dispersion, il entre probablement en jeu des mécanismes qui impliquent les chaines. Concernant leur conformation, notre étude ne permet pas conclure sur leur éventuelle modification en présence des charges et leur contribution. Des considérations semi-quantitatives sur les tailles et distances nous permettent de définir un possible mécanisme à basse fréquence : un confinement de la dynamique des chaines aux interfaces charge-matrice, induit par une augmentation de la densité locale d'enchevêtrements.

Cet éventuel confinement de dynamique serait d'autant plus prononcé que le rapport

de taille entre l'agrégat et la chaîne, et/ou le rapport entre la taille de l'agrégat et la distance moyenne de corrélation, se rapprochent de 1.

Rappelons enfin un dernier point important. Dans nos modélisations de spectres DXPA, nous avons renoncé à modéliser précisément les interactions entre nanoparticules au sein de l'agrégat (les interactions intra-agrégat). Au premier ordre, négliger ces interactions intra-agrégat n'est pas pénalisant. En effet, nous avons pu relier, au moins à haute fréquence, le niveau de renforcement à des informations quantitatives sur la dispersion obtenues dans le cadre de cette approximation.

Pourtant, ces interactions intra-agrégat sont bien présentes, et il reste tout à fait envisageable qu'elles jouent également un rôle dans le renforcement. Elles dépendent probablement de la morphologie de l'agrégat (nombre de nanoparticules constitutives et dimension fractale), et peut-être même de l'état de surface des nanoparticules (greffée par l'OCTEO ou le TESPT). A ce titre, une comparaison avec des systèmes où la silice n'aurait subi aucun traitement de surface pourrait être instructive.

Chapitre 7

Main Results

Introduction

A composite material consists in a heterogeneous mixture of different raw constituents to confer it advantageous properties which the constituents do not have individually. In particular, a nanocomposite polymer consists in a polymeric majority phase in which are incorporated nano-sized fillers. The nanometric size of these fillers induces drastic changes in properties which refer to the so-called "nano-effect". In tire industry, the incorporation of nano-sized silica in rubber leads to elastomeric materials with enhanced mechanical properties : higher rigidity and lower rolling resistance are the advantages of the so-synthesized "green tire".

The aim of this work in collaboration with Michelin was double. In a fundamental approach, we aimed at getting a better insight into the "nano-effect", that means the nanoscopic mechanisms inducing this macroscopic reinforcement. Two main contributions are commonly accepted to explain it : a first from the filler network highly depending on their dispersion, a second from the chains whose conformation and/or dynamics are potentially modified by the filler network. Concerning the first one, a vast literature exists which correlates changes in mechanical behavior with changes in dispersion, but without any fine characterization at the nanometric scale of the filler. On the contrary, the second one has been very scarcely addressed, and no general tendency can be drawn about it. We propose to study separately these two contributions by means of Small Angle Scattering. This technique gives volume-averaged 3D information in the reciprocal space on silica dispersion and chain conformation, on a scale-domain ranging from the nanometer to the micron.

In the industrial approach, the aim was to correlate mechanical properties tuned by processing conditions with a silica dispersion requiring a finer characterization than by classical methods (especially TEM).

We work on two types of systems. The elastomeric matrix is a linear statistical copolymer of Styrene and Butadiene (*Styrene Butadiene Rubber*, or SBR). Model systems are prepared by solvent casting with colloidal model silica (Ludox type), allowing a se-

pared study of the two foregoing contributions. They represent a first approach of the more complex industrial systems, prepared by internal mixing with precipitated silica (Zeo-Sil1165MP). In both systems, dispersions are tuned by the polymer-silica interfacial interactions, thanks to two different silanizing agents able to graft on the silica surface : OCTEO and TESPT. First step of the work was to synthesize various but reproducible dispersions, and to characterize them finely in terms of fillers morphology and spatial distribution. Second step was to accede to the chain scattering in presence of fillers, and to measure the potential changes in its conformation. Finally, we characterized the changes in the viscoelastic behavior and linked some of these changes with the previous structural information. A qualitative study of local reorganizations under uniaxial traction was also initiated.

The aim of this short chapter is to summarize the main results and conclusions drawn in this thesis. It will be organized as follows :

1. Silica dispersion in the different systems characterized by means of Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) ;
2. Chain conformation in the presence of silica characterized by means of Small Angle Neutron Scattering (SANS) ;
3. Linear viscoelastic behavior of the nanocomposites studied by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and correlations with the structural previous characterization ;
4. Some qualitative results about the reorganizations at local scale under uniaxial traction.

7.1 Silica dispersion

Thanks to the great electronic contrast existing between silica and SBR, the silica dispersion has been characterized by Small Angles X-Ray Scattering from nanometric to micrometric scale, and Transmission Electron Microscopy at supra-micrometric scale. With a fixed chain size M_n of 140kg/mol, we studied its evolution with the silica volume fraction (ranging from typically 5 to 20%v.), and the agent condition defined by its type (OCTEO or TESPT) and quantity (1 or 2 TEOS group/nm²).

7.1.1 Model systems

Model systems are prepared by solvent casting. The elementary filler is a Ludox-type colloidal nanosphere which is well defined by Small Angle Scattering ($R_0=7,5\text{nm}$; $\sigma=0,16$). The evolution of silica dispersion can be summarized as follow.

1. By first qualitative interpretation of the SAXS spectra, one observes the nanoparticle aggregation. More precisely, one observes three levels of organization corresponding to two levels of aggregation.
 - Primary nanoparticles gather to form primary aggregates of finite size. The morphology of this aggregate depends only on the type of agent ; it is invariant with the silica volume fraction, and the quantity of agent.
 - Primary aggregates gather in turn to form secondary aggregates. As these secondary aggregates are generally bigger than the maximal observable size in our experimental wave-vector range, their morphology can't be precisely characterized. But this second level is highly depending on the quantity of agent. An increase in OCTEO quantity shifts to higher silica fractions the primary aggregates aggregation threshold, while an increase in TESPT quantity seems to increase the density of the secondary aggregates.
2. A quantitative approach consisting in simulating our SAXS spectra by an appropriate analytical function allows a more precise insight in the differences in the primary aggregate morphology determined by the type of agent. This primary aggregate is smaller and denser with TESPT (Radius $R_{Agg1}=15,4\text{nm}$; Compacity $\kappa=35\%$) than with OCTEO (Radius $R_{Agg1}=24,5\text{nm}$; Compacity $\kappa=21\%$). They are systematically correlated at distances d_{Inter} bigger than their diameter $2R_{Agg1}$.

This aggregation mode can be interpreted as the result of a competition between two factors :

- The balance between filler-filler and filler-matrix interactions tuned by the type and quantity of agents ;
- The casting kinetics kept constant.

In particular, the morphologies of primary aggregates are consistent with a Diffusion Limited Aggregation mechanism.

As TEM is a large-scale characterization method, and as a reduced number of pictures can't be representative of the volumes probed by SAXS, it doesn't allow to confirm quantitatively the differences at the scale of the aggregate. Nevertheless, TEM pictures are in qualitative agreement with the information obtained by the SAXS spectra simulations.

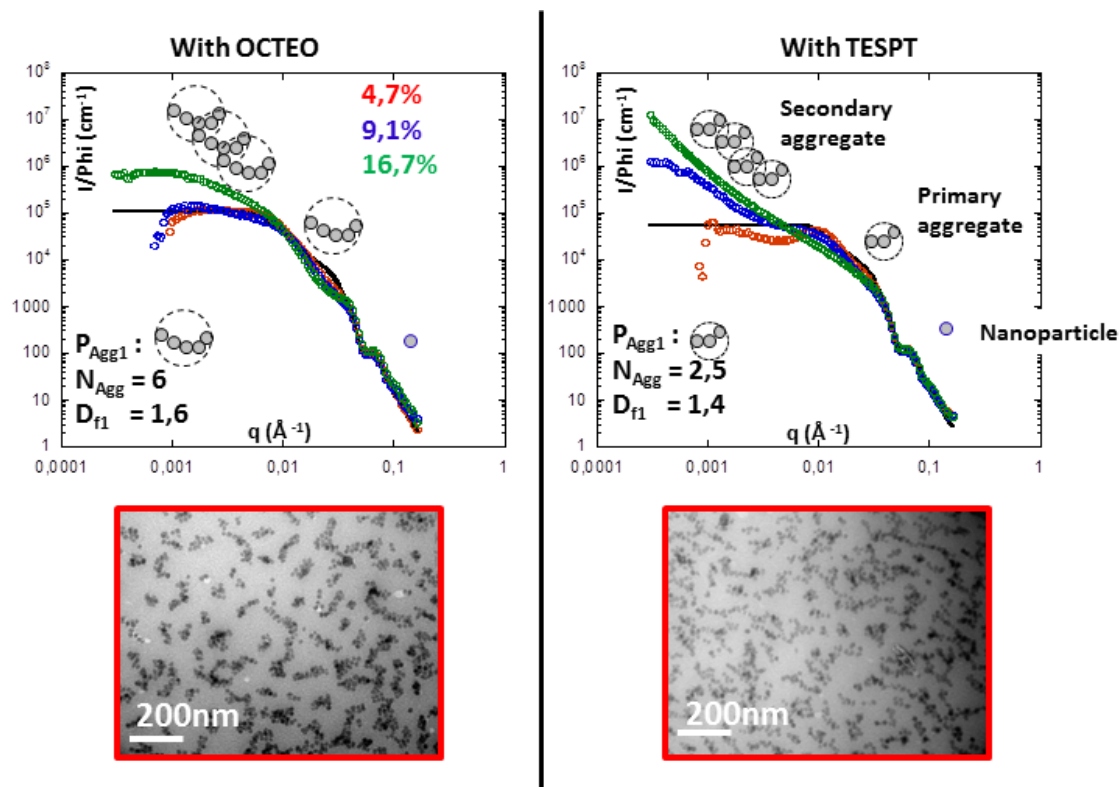


FIGURE 7.1: Three levels of organization in model systems : differences in primary aggregate morphologies induced by the type of agent

7.1.2 Industrial systems

Industrial systems are prepared by internal mixing. The filler is industrial precipitated silica. Due to its manufacture mode, it shows a complex morphology, characterized by three kind of objects and an organization ranging from the nanometer to more than one micrometer :

- The primary nanoparticle : $\approx 5\text{nm}$
- The aggregate, gathering of strongly bent primary nanoparticles : from 10nm to 100nm
- The agglomerate, gathering of weakly bent aggregates : from 100nm to more than $1\mu\text{m}$

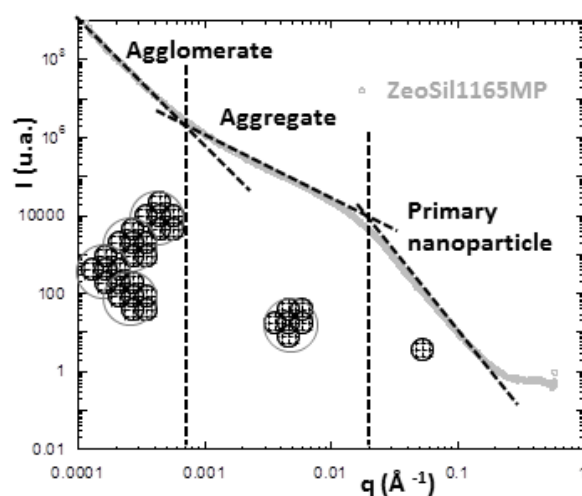


FIGURE 7.2: Three levels of organization in raw precipitated silica

Internal mixing consists in submitting the elastomer and the precipitated silica to high mechanical shear in the mixer - in controlled temperature, time and torque conditions - leading to the desagglomeration of this silica and its incorporation in the matrix.

At the end of the mixing procedure, those three levels of organization are differently affected with the silica fraction and the dispersing agent conditions.

1. The primary particle is insensible to mixing. It is constituted of strong covalent bonds, and the mechanical shear remains moderate enough not to alter it.
2. Some agglomerates remain, but their quantity has been significantly reduced. SAXS confirms thus the "highly dispersible" character of the ZeoSil1165MP. This reduction of agglomerates (desagglomeration efficiency) is all the more important as the silica fraction increases, which can be attributed to the increase in viscosity in the mixing chamber. However, no significant difference in this desagglomeration efficiency with type and quantity of agent was noticed.
3. At the scale of the aggregates, SAXS spectra show important changes, especially with the silica fraction and the type of agent, to a lesser extent with the quantity of agent.

This dispersion scale is the most difficult to characterize; by a simple examination of the SAXS spectra, it is impossible to distinguish the evolution of inter-aggregate correlation distances (decreasing with the silica fraction) with the potential evolution of aggregate morphology (aggregate size potentially depending on silica fraction and agent condition).

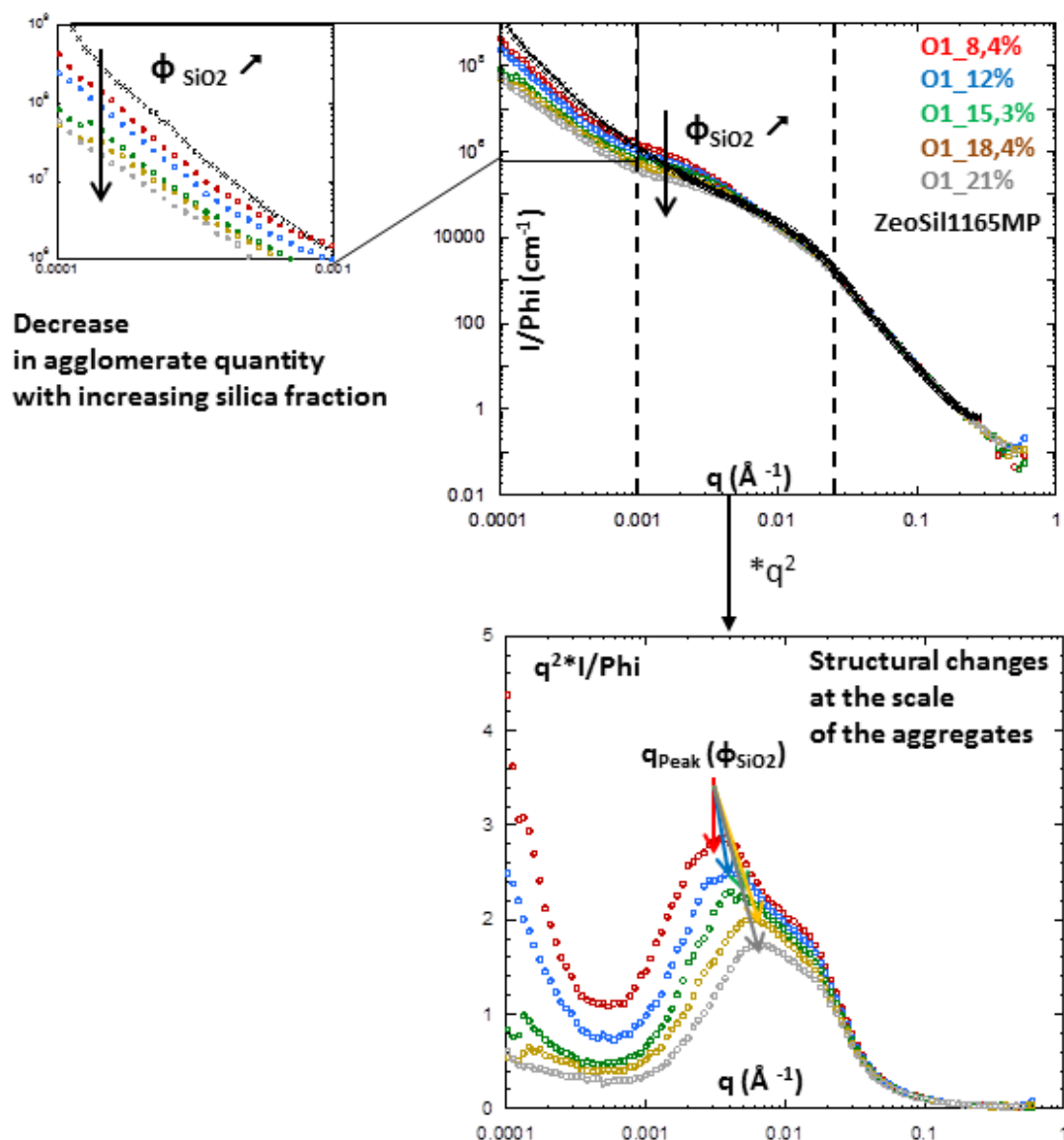


FIGURE 7.3: Structural changes in precipitated silica at the end of mixing process

This ambiguity can't be resolved thanks to TEM since the connectivity of aggregates is reached at low silica fractions ($\leq 12\%$), preventing a clear observation of their morphological evolution.

Once again, a quantitative approach by simulating the SAXS spectra with an appropriate analytical function allows a better insight at the scale of aggregates.

This method must be very cautiously applied : a systematical process, with optimization of fit, is necessary to extract reliable quantitative information. It leads us to the following conclusions on the aggregate scale :

- Contrary to model systems, the aggregate size changes with silica fraction. The decreasing size of the aggregate with increasing silica fraction can be correlated with the increase in mechanical shear.
- However, its compacity remains little variable with silica fraction. As for the model systems, this compacity depends primarily on the type of agent. Aggregates are smaller and more compact with TESPT (mean compacity of 30%) than with OCTEO (mean compacity of 16%).
- The quantity of agent influences only the inter-aggregate correlation distances. They are smaller with TESPT than with OCTEO. An increase in TESPT quantity leads to a decrease in the inter-aggregate distances ; on the contrary, an increase in OCTEO quantity leads to a increase in these distances.

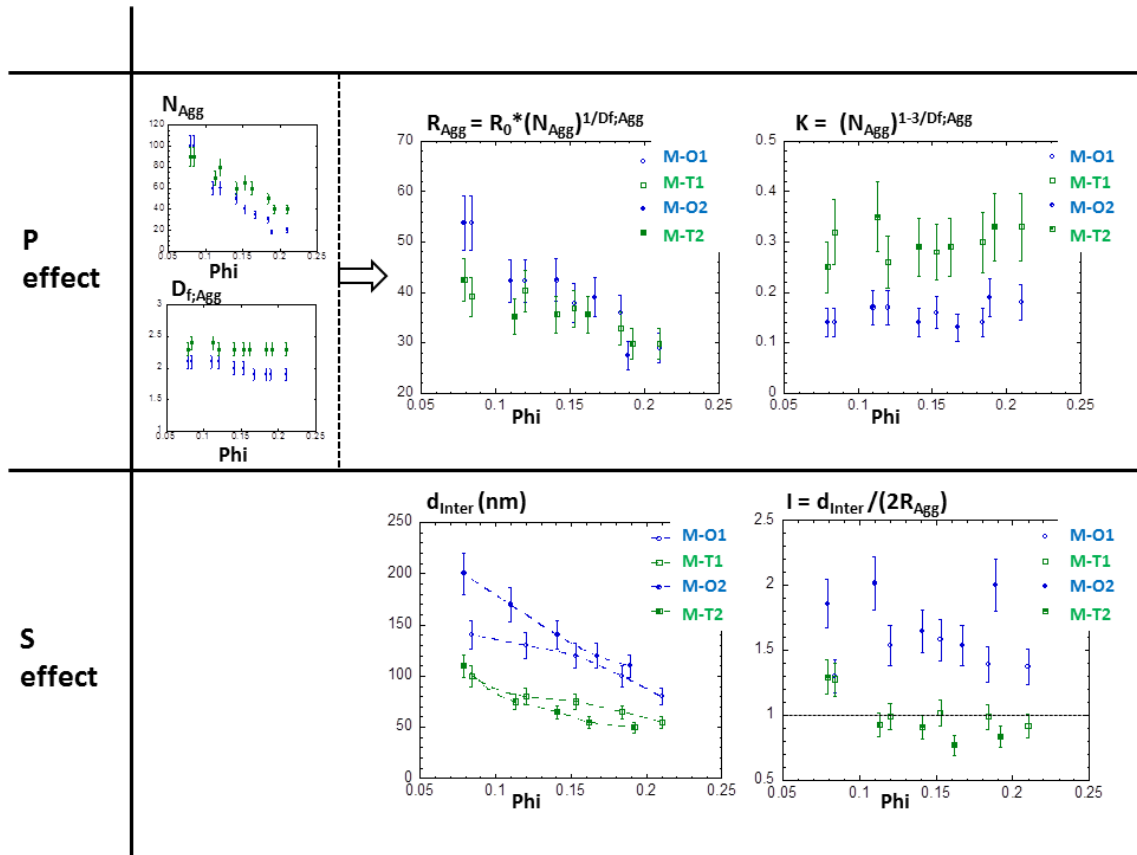


FIGURE 7.4: Structural characterization at the scale of the aggregates by SAXS spectra simulation : changes in aggregate morphologies (P effect) and in aggregates spatial correlation (S effect)

7.2 Chain conformation

The chain conformation is theoretically attainable by Small Angle Neutron Scattering, used in a particular condition : the Zero Average Contrast condition. This method consists in using silica-filled systems, with a homogeneous mixture of hydrogenated chains with their deuterated homologs as a matrix. When hydrogenated and deuterated chains are homogeneously mixed in the adequate proportions, the average neutronic scattering length density of the mixture equals the one of silica. In this condition, silica is matched and the scattering of this system is directly proportional to the form factor of a single chain. Its conformation, in particular its radius of gyration, is assessable in the framework of the Random Phase Approximation.

However, a limitation of this method comes from the nature of the polymer, and its limited capacity to form homogeneous mixture of hydrogenated and deuterated chains. A chain demixtion occurs above a certain mass of chain. In our case, this demixtion occurs for the mass of chains $M_n=140\text{kg/mol}$, not for the mass $M_n=40\text{kg/mol}$. That's why we lead this complete study with this low mass of chain.

With this mass of chains, the dispersions characterized by SAXS and TEM show an important aggregation of the primary nanoparticles, with also great differences with their homologs of 140kg/mol . The aggregation mode shows a single level, the aggregate size and their correlation distances are larger than the maximal observable size ($>300\text{nm}$). This aggregation is not sensitive to the presence of agents, whatever its type and quantity. Such differences could be explained by the lower viscosity of the solution during the casting phase.

In the absence of fillers, the scattering of the chain measured in the matrix meeting the ZAC condition shows its Gaussian conformation. Its radius of gyration can be estimated in the framework of the Random Phase Approximation at 70\AA . With the foregoing characterized dispersions, we unambiguously find that the Gaussian conformation and the radius of gyration of the chain remain unchanged at rest.

However, the scatterings of silica-filled systems show some differences with the scattering of the chain in absence of filler commonly observed in such experiments. These differences correspond to a mismatch with the ZAC condition. This mismatch has two main features on the resulting SANS spectra, of which we explain the origins :

1. In the q -range corresponding to larger size than the radius of gyration of the chain ($q.R_g < 1$), we observe an additive scattering. This is probably due to a partial demixtion of the hydrogenated and deuterated chains, induced by fillers, and leading to the formation of localized hydrogenated and deuterated domains. Modeling of the SANS spectra by an appropriate function shows that a very small amount of these domains ($\approx 0,1\%$ v. of $\approx 400\text{\AA}$ -large domains) is enough to induce such additive scatterings.
2. A correlation peak whose position q_{Peak} is invariant with silica fraction and amplitude increases with silica fraction. It is particularly observable for silica fractions above 10%. Considering the corresponding distances in the direct space and the evolution

of its amplitude, we can't unambiguously determine if it corresponds to a filler-filler or a filler-chain correlation peak.

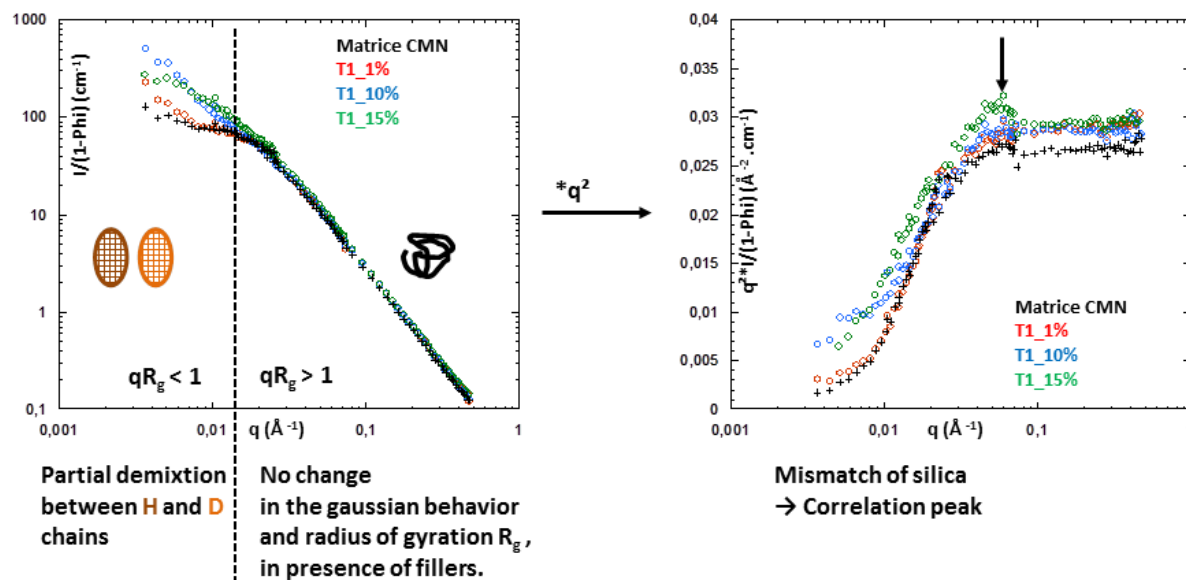


FIGURE 7.5: Extraction of the chain scattering in Zero Average Contrast Method (unchanged in presence of fillers), and features of silica mismatch

7.3 Linear viscoelastic behavior of the nanocomposites and correlation with dispersion

We studied the linear visco-elastic response of the nanocomposites by Dynamic Mechanical Analysis. As the nanocomposites don't follow the same time-temperature superposition law (WLF law) as the matrix, we chose to study this response at a fixed reference temperature by a frequency sweep surrounding the terminal relaxation frequency. This way, we can observe both the rubbery plateau and the flow behavior at least for the matrix and the low silica fractions.

The addition of rigid silica fillers in the rubbery matrix induces two well-known changes in the visco-elastic response :

1. On the whole frequency range, an important increase in both the storage modulus G' and loss modulus G'' is observable.

We are particularly interested in the storage modulus evolution. To study it, we define the reinforcement factor $G_R(\omega)$ as $G_R(\omega) = \frac{G'_{Filled}(\omega)}{G'_{Matrix}(\omega)}$. It is all the higher as silica fraction increases.

We propose to study its evolution in two separate frequency ranges :

- For frequencies higher than the matrix terminal reptation frequency ($\omega > \omega_{Rept}$) where G_R is independent on the frequency ,
 - For frequencies lower than the matrix' terminal reptation frequency ($\omega < \omega_{Rept}$) where G_R diverges to high values at decreasing frequency.
2. The terminal time increases. Above a certain silica fraction, it can't be measured anymore because of the narrowness of our frequency window. This is associated to a liquid-solid like transition. In our narrow frequency range, we define a criterion to characterize a transition threshold, by extrapolation at zero frequency of an infinite terminal time.

The two kinds of systems show moreover some specific behaviors observable on the loss modulus G'' curves :

- The loss modulus main maximum : it is completely invariant in industrial systems, while it is shifted to lower frequencies (higher times) with increasing silica fractions in model systems.
- A secondary maximum of the loss modulus, specifically in industrial systems with TESPT and the highest silica fractions.

7.3. LINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF THE NANOCOMPOSITES AND CORRELATION WITH

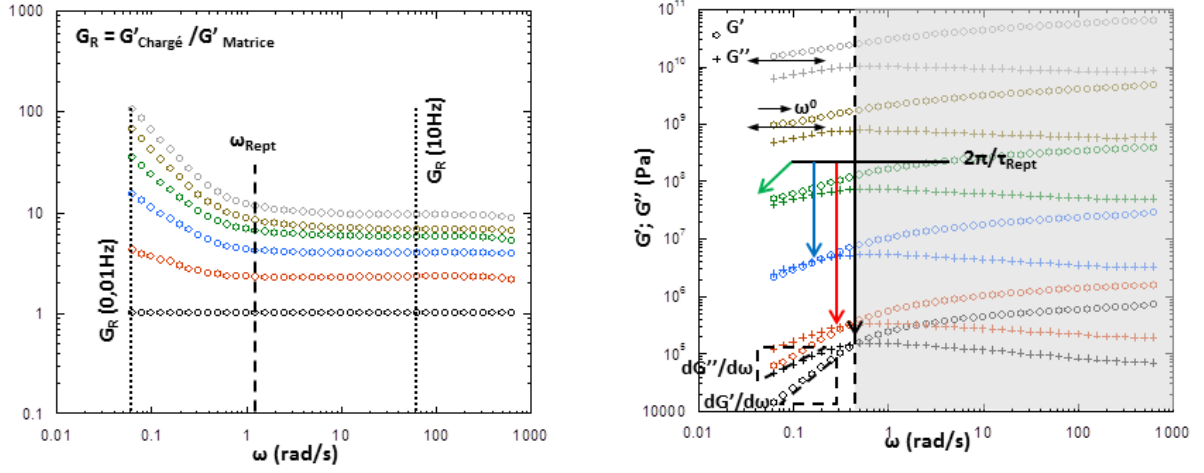


FIGURE 7.6: Increase in reinforcement factor $G_R(\omega) = \frac{G'_{\text{Filled}}(\omega)}{G'_{\text{Matrix}}(\omega)}$ (on the left) and terminal time relaxation with increasing silica fraction (on the right)

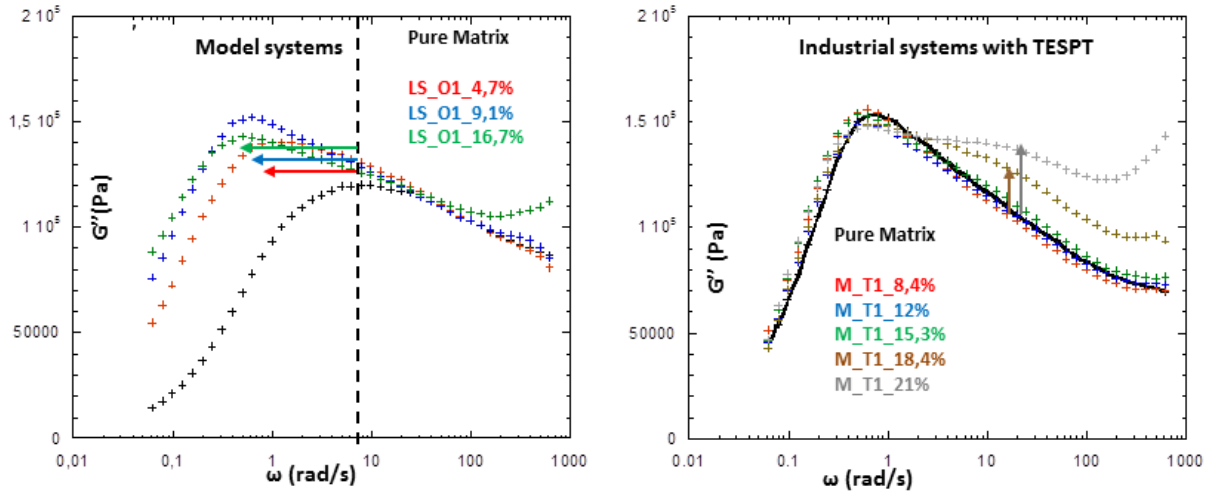


FIGURE 7.7: Features specifically observed : a shift of the loss modulus maximum in model systems (on the left), a second maximum in industrial systems with TESPT (on the right)

We aim at correlating these features with our structural information. We first focus on the contribution of filler dispersions. Our starting naive hypothesis is the following : the behavior at high frequency ($\omega > \omega_{\text{Rept}}$) is mainly determined by the “small silica objects” than means the aggregates or primary aggregates, the one at low frequency ($\omega < \omega_{\text{Rept}}$) is mainly determined by the “big objects” than means the secondary aggregates.

We define a model of reinforcement based on a hydrodynamic description below a certain silica threshold and on a percolation type divergence above. Thanks to it, we succeed in defining the dispersion characteristics determining the reinforcement level at

high frequency.

At high frequency, the reinforcement factor seems determined by the aggregates or primary aggregates morphologies and spatial correlations. The major morphological characteristic determining the reinforcement factor is the aggregate compacity κ : a lower compacity leads to higher reinforcement factors. This explains the higher reinforcement with OCTEO-tuned dispersions than with TESPT-tuned dispersions in both kinds of systems. Concerning the percolation type divergence, we model it by an aggregate percolation threshold $\phi_{Agg;c}$ and a so-called reduced modulus of the rigid network β . The percolation threshold $\phi_{Agg;c}$ seems to coincide with the secondary aggregation threshold in model systems, with the aggregate connectivity in industrial systems. The reduced modulus β seems all the higher as the aggregates are correlated at smaller distances.

At low frequency, things are less clear. Our reinforcement model shows unambiguously that the reinforcement factor can't be correlated simply by the dispersion at the scale of secondary aggregates or agglomerates. The reinforcement expressed as a solely multiplicative factor does not account for the effects, in particular it does not allow us to use the same simple percolation model as for high frequency. It is more significant to follow the shift of the terminal times, when observable in our frequency range, and an additive contribution can be introduced suggesting a liquid to solid transition. Even under these conditions the correlation with the signal form aggregates as seen from SAXS is difficult to establish. Some systems with different scattering give the same reinforcement.

That's why, for the small silica fractions in particular, we suspect there is a contribution of the chains in this frequency range. As our chain conformation measurements were done in different conditions (lower mass of chains and different dispersions), we can't solve the contribution of chain conformations in the systems discussed here. However, an apparently consistent hypothesis with our dispersions would be an increase in entanglements density at the vicinity of filler surfaces, inducing a broadening of terminal time distribution toward higher times. Additive studies of the dynamics of chains are necessary to strengthen this hypothesis.

Finally, discussion about the two specific features seems easier.

The secondary maximum of the loss modulus, specifically observed in industrial systems with TESPT and the highest silica fractions, seems to be correlated with the presence of reticulated polymer (measured by extraction in a good solvent), consistent with the ability of TESPT to induce covalent coupling.

About the shift of the main maximum of the loss modulus, specifically observed in model systems, a parasitic effect of residual solvent can't be excluded. Assuming that this effect is negligible, it corresponds to a confinement of chain dynamics. Considering the differences in aggregate sizes between the two kinds of systems, it seems that this confinement effect is all the more important that the size ratio between (primary) aggregate and Gaussian chain $\frac{R_{Agg}}{R_{g;ch}}$ gets close to 1.

7.4 Reorganization at local scale under uniaxial traction

The evolution of the dispersion under uniaxial traction characterized by SAXS is difficult to link with the direct space. Further characterization by imaging methods (TEM for example) is necessary to complete these analyses.

The main unambiguous result is the increase in the inter-aggregate distances in the parallel direction to traction in both kinds of systems. The decrease in these distances in the perpendicular direction is less invariable : it is generally observable in industrial systems ; it is much less important in model systems where the secondary aggregates undergo very weak structural changes in this direction.

The main unknown in this study is the evolution of the aggregate form factor under traction. We can't conclude about industrial systems. In model systems, structural changes of the primary aggregate seems absent in highly filled systems, while they are very probable at low silica fraction. Further analysis by TEM for example is necessary to determine if only a deformation or also a rupture of the aggregates occurs.

Concerning the chain deformation, we measured the chains scattering in the Zero Average Contrast condition at stretched states, in presence of aggregates with sizes and correlation distances much larger than the chain radius of gyration. No significant differences with the unfilled system in the deformation mode were observed. For this kind of systems, the notion of local strain amplification seems irrelevant.

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude du renforcement dans des nanocomposites élastomère/silice en étudiant l'influence de la dispersion des charges dans la matrice, et de la conformation des chaînes de polymère en présence des charges.

D'un point de vue fondamental, l'objectif était de comprendre l'origine du renforcement, grâce à une caractérisation précise de l'état de dispersion des charges et de la conformation des chaînes. D'un point de vue plus industriel, il s'agissait de déterminer quels sont les paramètres de synthèse les plus importants permettant d'optimiser les propriétés mécaniques du matériau, et de les relier à une dispersion plus finement caractérisée que par les méthodes classiques (notamment MET, que nous avons d'ailleurs utilisée en complément).

Un grand soin a été apporté à la préparation de systèmes modèles, avec un protocole de préparation conduisant à des dispersions reproductibles. Ceux-ci ont constitué une première approche des dispersions dans les systèmes industriels, beaucoup plus complexes. Nous avons choisi de travailler sur des systèmes de masse de chaînes fixée ($M_n=140\text{kg/mol}$).

Les systèmes modèles sont préparés par voie de solution et évaporation de solvant ; la charge est une silice colloïdale, susceptible de s'agréger sous l'effet d'interactions attractives entre nanoparticules, par un mécanisme de diffusion en solution. Les systèmes industriels sont préparés par voie de malaxage ; la charge est une silice de précipitation, qui est désagglomérée par cisaillement mécanique.

Dans ces deux types de systèmes, nous avons modulé l'importance relative des interactions charge-charge et charge-matrice via la chimie de surface de la charge, grâce à deux agents de dispersion différents par leur mode d'action.

Comme technique de caractérisation de la dispersion, la Diffusion de Rayons X aux Petits Angles a permis de mettre entre évidence, dans les deux types de systèmes, trois échelles spatiales d'organisation, correspondant à trois types d'objets :

- A petite échelle, une nanoparticule élémentaire,
- A l'échelle intermédiaire, un agrégat (assemblée de nanoparticules),
- A grande échelle, un agrégat secondaire ou agglomérat (assemblée d'agrégats).

La DXPA permet de visualiser qualitativement l'évolution de la dispersion : à ces différentes échelles, la dispersion évolue différemment avec la fraction de silice et la condition d'agent de dispersion (type et quantité). La MET, comme technique de caractérisation complémentaire, permet de confirmer certaines de ces tendances.

Mais pour obtenir des informations plus quantitatives, une approche par simulation

de spectres DXPA s'est avérée indispensable. Cette méthode doit être utilisée avec beaucoup de prudence : une fois défini un modèle analytique adéquat, une démarche systématique d'ajustement est indispensable pour extraire des informations quantitatives fiables en termes de morphologies et de distances de corrélation.

Cette méthode de simulation de spectres DXPA nous a finalement permis de définir précisément l'évolution de la dispersion à l'échelle la plus difficile à caractériser : celle des agrégats.

Dans les systèmes modèles, les agrégats primaires, issus de l'agrégation des nanoparticules colloïdales, ont une morphologie fixée par le type d'agent, indépendamment de la quantité d'agent et de la fraction de silice. Avec TESPT, ils sont plus petits et compacts, et corrélés à plus faibles distances qu'avec OCTEO.

Dans les systèmes industriels, l'agrégat a une taille qui diminue avec la fraction de silice sous l'effet d'un cisaillement mécanique croissant avec la fraction de silice. Comme dans les systèmes modèles, le TESPT conduit à des agrégats plus petits, plus compacts et corrélés à plus faibles distances qu'avec OCTEO.

L'utilisation combinée des techniques de DXPA et de MET, ainsi que d'un modèle de simulation de spectres DXPA, a finalement permis une caractérisation fine de la dispersion.

Concernant la conformation des chaînes, et leur éventuelle modification en présence de charges, nous avons été contraints de réaliser cette étude avec une masse de chaîne plus faible ($M_n=40\text{kg/mol}$); elle n'est pas réalisable dans le cas de chaînes trop longues ($M_n=140\text{kg/mol}$) à cause de la démixtion des mélanges de chaînes hydrogénées et deutériées. Malgré cela, notre étude qui combine une mesure directe de la conformation par DNPA et une caractérisation fine de la dispersion par DXPA et MET, apporte une contribution supplémentaire à une littérature peu abondante. La conformation des chaînes n'est majoritairement pas modifiée en présence d'agrégats de silice, dont la taille et les distances de corrélation spatiale sont très grandes par rapport au rayon de giration de la chaîne. Ceci est une information importante pour la compréhension des mécanismes de renforcement dans les élastomères. Elle confirme les observations faites par Nicolas Jouault et Anne-Sophie Robbes au LLB sur des fondus à base de polystyrène.

Il serait maintenant intéressant de conduire cette même étude avec des systèmes présentant d'autres types de dispersion. En l'occurrence, avec des dispersions caractérisées par des rayons d'agrégats et des distances de corrélation comparables à la taille de la chaîne, qui est le cas le moins exploré dans la littérature.

Notre étude a également permis de mieux comprendre les origines des écarts à la condition de Contraste Moyen Nul. Une très faible démixtion des chaînes hydrogénées et deutériées suffit à provoquer une forte remontée de signal aux petits angles. Par ailleurs, dans le cas de dispersions caractérisées par une forte agrégation, un écart à la condition d'extinction se traduit par la réapparition d'un pic de corrélation (corrélations entre nanoparticules au contact, et/ou corrélations nanoparticule-chaîne) d'autant plus nette que la concentration en charges augmente. Malgré cela, la DNPA utilisée dans la condition de Contraste Moyen Nul reste une technique de choix pour accéder à la conformation des chaînes et

observer son évolution en présence des charges.

Nous avons également abordé la question des réorganisations sous traction à l'échelle locale, en termes de dispersion de charges et de conformation de chaînes. Il ne s'agit pour l'instant que d'un début d'étude qui demande à être poursuivi. Mais nous avons déjà pu établir quelques résultats importants.

Concernant la déformation des chaînes, celle-ci semble identique en l'absence de charges et en présence d'agrégats dont les tailles et distances de corrélation sont grandes par rapport au rayon de giration de la chaîne. Dans ce type de systèmes nanocomposites, la notion d'amplification de déformation de la chaîne ne semble pas pertinente. Ce résultat, d'obtention délicate, confirme également des observations de notre groupe sur les fondus.

C'est sur les études de dispersion à l'état étiré qu'il reste beaucoup à faire. D'une part, l'analyse des réorganisations à l'échelle des agrégats doit être poursuivie. Il s'agira d'une étude compliquée pour deux raisons. La démarche adoptée, consistant à ne regarder les réorganisations que dans les directions principales de la déformation, ne donne qu'une information partielle. La plus immédiatement caractérisable par DXPA est l'éloignement des agrégats dans la direction parallèle à la déformation. Une poursuite réalisable, mais longue à mettre en oeuvre consisterait à modéliser les spectres de dispersion pour chaque taux de déformation, afin de caractériser la principale inconnue de ces réorganisations : la rupture et/ou déformation des agrégats.

Une autre méthode, plus ambitieuse et non moins lourde à mettre en oeuvre consisterait à simuler intégralement les motifs de diffusion 2D, qui permettrait de définir un effet de réorientation des agrégats. Une méthode à peine existante dans la littérature, presque oubliée depuis une dizaine d'année, et qui demanderait en amont plus de développement théorique.

Après les caractérisations structurales des systèmes au repos, nous nous sommes focalisés sur une propriété mécanique spécifique : la réponse visco-élastique linéaire.

Nous avons retrouvé des évolutions typiques liées à l'introduction des charges :

- Un facteur de renforcement (module élastique du système chargé normalisé par celui de la matrice) dépendant de la fréquence ;
- A basse fréquence et au-delà d'une certaine fraction en silice, une transition liquide-solide apparente, dont l'origine fait débat dans la littérature.

Nous avons pu établir les corrélations suivantes entre le comportement mécanique et nos caractérisations structurales :

A haute fréquence ($\omega > \omega_{Rept}$), le facteur de renforcement est déterminé par la dispersion à l'échelle des agrégats (≈ 10 à 50nm). La compacité de l'agrégat détermine l'importance du facteur de renforcement, une faible compacité d'agrégat favorisant des facteurs de renforcement élevés. Le seuil de percolation mécanique semble coïncider avec le seuil de formation des agrégats secondaires dans les systèmes modèles, avec la connectivité d'agrégats primaires dans les systèmes industriels. Au-delà du seuil de percolation, le renforcement est

d'autant plus élevé que les agrégats sont corrélés à faible distance. Ces tendances, en accord au premier ordre avec nos caractérisations structurales, pourraient être encore affinées. Un développement intéressant serait d'étudier l'influence des interactions intra-agrégat, que nous avons choisi de négliger dans notre étude à cause de leur modélisation difficile. Une telle modélisation nécessitera des méthodes plus complexes que la nôtre (des simulations Monte Carlo inverse par exemple).

A basse fréquence ($\omega < \omega_{Rept}$), le facteur de renforcement multiplicatif, apparemment beaucoup plus élevé qu'à haute fréquence, n'explique pas l'évolution du module ; il faut suivre le décalage des temps terminaux, et une contribution additive peut être introduite. Même après cela, le module ne semble pas déterminé par la seule dispersion aux deux échelles d'observation (agrégats primaires/secondaires et agrégats/agglomérats). Ceci est surtout vrai pour les faibles fractions de silice, où semblent intervenir les chaînes de polymère. Ceci constitue probablement un des axes pour la poursuite de cette étude. L'existence soupçonnée de modifications dynamiques au sein de nos échantillons incite à étudier plus en détail la dynamique des chaînes en présence des charges. Des études par RMN permettraient de caractériser une mobilité des chaînes aux interfaces avec les charges, dont nous pensons logiquement qu'elle dépend du type d'agent et du type de silice. Des mesures de spin-echo neutronique couplées à des mesures en temps de vol sont indiquées pour mesurer les temps caractéristiques sur une large gamme d'échelle de temps et d'espace.

Annexe A

La Diffusion de Rayonnement aux Petits Angles

Pour l'étude de systèmes nanocomposites, la Diffusion de rayonnement aux Petits Angles est une technique de caractérisation structurale puissante qui permet d'accéder sur plusieurs décades de longueur à la taille des objets et à leurs corrélations spatiales. Cette information est moyennée sur le volume de matière sondée.

Pour la DNPA comme pour la DXPA, le fondement physique de cette technique est une interaction onde-matière. Mais chaque technique a ses spécificités, en termes de préparation, temps de mesure, et surtout type d'information accessible. Nous développerons particulièrement la DNPA.

A.1 La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

Nous développerons dans cette partie le fondement physique de la technique, puis le déroulement typique d'une expérience, de l'acquisition des données à leur traitement.

A.1.1 Le neutron et l'interaction neutron/matière

Le neutron est à la fois une particule et une onde (dualité onde-corpuscule), défini par sa longueur d'onde λ :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{A.1})$$

où h est la constante de Planck ($h=6,62 \cdot 10^{-34} \text{m}^2 \text{ kg} / \text{s}$), m est la masse du neutron ($m=1,675 \cdot 10^{-24} \text{g}$) et v est sa vitesse. Il est également défini par son énergie cinétique E :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\bar{h}}{2m\lambda^2} \quad (\text{A.2})$$

Les neutrons utilisés pour des expériences de diffusion sont produits par deux types de sources :

- Les sources à spallation : ISIS (Rutherford, UK), SINQ (Paul Scherrer Institut, Suisse),
- Les réacteurs nucléaires : ILL (Grenoble, France), LLB (Saclay, France)

Dans un réacteur nucléaire, différentes sources de neutrons produisent des neutrons de différentes énergies. Les neutrons utilisés pour l'analyse de la matière molle sont des neutrons dits **froids**, avec des longueurs d'ondes comprises typiquement entre 3 et 20 Å et des énergies de l'ordre du meV. De ce fait, la diffusion de neutrons est une technique non destructive.

Les neutrons incidents sont générés sous forme d'une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ , de vecteur d'onde \vec{k}_i dont la fonction de propagation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi = e^{i(kz - 2\pi\nu t)} \quad (\text{A.3})$$

où $\nu = \frac{hc}{\lambda}$ est la fréquence de l'onde.

Lorsque cette onde interagit avec un atome de l'échantillon, elle est diffusée dans toutes les directions, sous forme d'une onde sphérique de même longueur d'onde. A une certaine position éloignée de l'échantillon définie par \vec{r} , on peut l'assimiler à une onde sphérique de vecteur d'onde \vec{k}_d :

$$\Psi' = -\frac{b}{r} e^{i(kr - 2\pi\nu t)} \quad (\text{A.4})$$

On définit alors un vecteur de diffusion \vec{q} tel que :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (\text{A.5})$$

dont l'amplitude vaut :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{A.6})$$

homogène à l'inverse d'une longueur (en Å⁻¹) où θ est l'angle entre les ondes incidente et diffusée.

Le principe de l'interaction neutron-matière et les ondes associées sont représentés sur la figure A.1 :

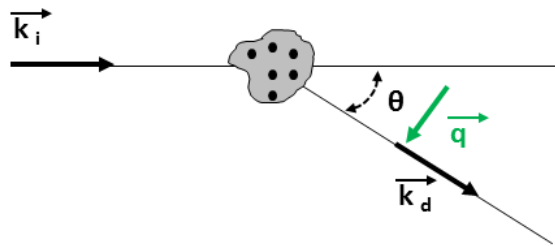


FIGURE A.1: Schéma de principe de l'interaction neutron-matière et ondes associées

La probabilité que le neutron soit diffusé est proportionnelle à la section efficace de diffusion σ qui caractérise la portée des interactions entre le neutron et l'atome. La section

efficace de diffusion est définie par :

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad (\text{A.7})$$

où b est la longueur de diffusion de l'atome (en cm) et dépend de l'isotope.

Le nombre de neutrons diffusés $I(q)$ par l'échantillon ayant reçu un flux incident $\Phi(\lambda)$ par unité d'angle solide $\Delta\Omega$ est défini par :

$$I(q) = \Phi(\lambda) \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega \quad (\text{A.8})$$

où $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est la section efficace différentielle de diffusion.

La section efficace différentielle de diffusion représente le nombre total de neutrons diffusés par seconde dans l'angle solide $\Delta\Omega$. Dans un échantillon contenant n noyaux de longueurs de diffusion b_i , elle s'écrit comme la somme de deux termes :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = nb_{Inc}^2 + b^2 \sum_{k=i;j}^{n;n} \langle e^{iq(r_i-r_j)} \rangle \quad (\text{A.9})$$

où $b_{Inc}^2 = \langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2$ et $b = b_i$

Le deuxième terme correspond à la diffusion cohérente : elle est liée aux corrélations spatiales entre noyaux et renseigne sur la structure et l'organisation spatiale des objets. C'est ce terme qui nous intéresse.

Le premier terme est celui de la diffusion incohérente : il provient de l'absence de corrélation entre la position considérée r_i considérée et l'état de spin ou l'isotope du noyau qui l'occupe. Dans notre cas, cette diffusion incohérente correspond à un bruit de fond plat que nous éliminons par soustraction.

En DNPA, le paramètre pertinent pour décrire la probabilité de diffusion d'une molécule à n atomes est sa densité de longueur de diffusion ρ_n :

$$\rho_n = \frac{\sum_{k=1}^n b_k}{\delta V} \quad (\text{A.10})$$

où δV est le volume spécifique de la molécule.

En divisant l'expression précédente par le volume V sondé, l'intensité diffusée devient homogène à l'inverse d'une longueur (en cm^{-1}). Dans le cas d'objets centro-symétriques dans un solvant ou une matrice, la diffusion cohérente a l'expression suivante :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Phi(\Delta\rho)^2 P(q) S(q) \quad (\text{A.11})$$

où Φ est la fraction volumique en objets diffusants,

$(\Delta\rho)^2 = (\rho_{Solute} - \rho_{Solvant})^2$ le contraste neutronique entre le soluté et le solvant,

$P(q)$ est le facteur de forme de l'objet : il rend compte de la forme de l'objet et il existe différentes expressions selon l'objet considéré (sphère dure, agrégat, chaîne gaussienne, ...)

$S(q)$ est le facteur de structure : il rend compte des corrélations spatiales entre les objets dans leur milieu. Il permet donc de connaître l'état d'agrégation, le type d'interaction (attractif ou répulsif) et l'intensité des interactions. En régime dilué, on considère que les objets sont sans interactions. $S(q)$ est alors égal à 1, ce qui permet de mesurer directement le facteur de forme.

A.1.2 Mesure

Nous présentons ici le déroulement typique d'une expérience de diffusion. La figure A.2 présente le schéma de principe d'un spectromètre de diffusion aux petits angles.

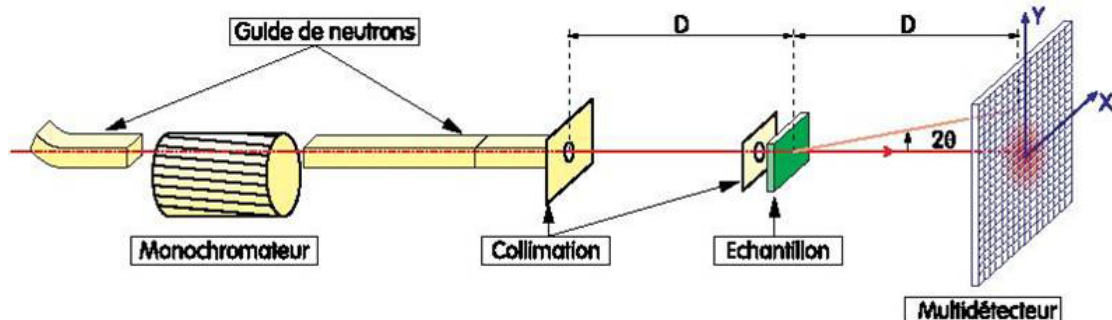


FIGURE A.2: Schéma de principe d'un spectromètre de diffusion aux petits angles [141]

Les neutrons sont acheminés jusqu'au spectromètre, puis jusqu'à l'échantillon par les guides.

Le monochromateur, typiquement un sélecteur mécanique, ne laisse passer que les neutrons d'énergie, cad de longueur d'onde λ , choisie par l'expérimentateur.

La collimation est choisie selon que l'on cherche à optimiser le flux (augmenter la taille du diaphragme augmente le flux incident et réduit le temps d'expérience) ou la résolution (diminuer la taille du diaphragme augmente la résolution spectrale).

Les neutrons diffusés par l'échantillon dans toutes les directions sont mesurés sur un détecteur 2D, à la distance D de l'échantillon. Ils sont comptés sur chaque cellule du détecteur en fonction de leur position $(X;Y)$ par rapport au centre de la diffusion. Ces détecteurs sont contenus dans une atmosphère de BF_3 , gaz qui permet de capter les neutrons et de réémettre un rayon gamma qui va créer une différence de potentiel permettant de le détecter. On collecte ainsi l'intensité diffusée dans une certaine direction, donnée par le vecteur de diffusion \vec{q} .

Dans le cas d'échantillons sans anisotropie dans le plan perpendiculaire à la direction incidente, le motif de diffusion 2D est à symétrie circulaire, autour du centre de diffusion. On peut alors effectuer le regroupement isotrope de l'intensité diffusée sur des anneaux centrés sur le centre de diffusion. Cette opération convertit l'information 2D en une information 1D, $I(q)$, l'intensité en fonction de la norme du vecteur de diffusion q .

Dans une expérience de DNPA, une configuration est caractérisée par la longueur d'onde λ et la distance échantillon-détecteur D , et permet d'obtenir le spectre $I(q)$ sur une gamme de q de l'ordre de 1,5 décade. Pour élargir la gamme de q possible, il est nécessaire de mesurer à plusieurs configurations, en changeant λ et/ou D . Les longueurs d'onde accessibles sont de 4 à 25Å, les distances entre 1 et 7m (LLB : spectromètres PACE, PAXE et PAXY), et jusqu'à 40m pour certains (ILL : spectromètre D11). Avec 3 configurations, on couvre

typiquement une gamme de q de $1.10^{-3}\text{\AA}^{-1} < q < 0.5\text{\AA}^{-1}$.

Les durée d'acquisition sont très variables avec l'échantillon (concentration et contraste des hétérogénéités) et la configuration ($\phi(\lambda) \propto \lambda^{-4}$), mais sont typiquement de quelques minutes à plusieurs heures, par échantillon et par configuration.

A.1.3 Traitement des données

Le signal brut mesuré n'est pas le pur signal du système nanocomposite. Le contenant de l'échantillon, milieu ambiant pour des films, cellule vide pour des liquides, a également une contribution qu'il faut soustraire. De plus, le détecteur présente des défauts d'efficacité (des cellules moins sensibles pour la détection), qu'il faut corriger.

Le traitement des données de DNPA consiste principalement à retirer ces deux contributions au signal brut.

Le première étape consiste donc à soustraire l'intensité I_{Ref} diffusée par le contenant. Ensuite, pour mesurer l'efficacité du détecteur, on mesure un signal totalement incohérent, typiquement de l'eau légère (H_2O). Ce signal totalement incohérent est théoriquement plat, car l'échantillon diffuse aléatoirement dans toutes les directions. En divisant le signal par cette mesure d'incohérent, on s'affranchit des imperfections du détecteur. On obtient alors une intensité relative en unités d'eau, on récupère l'intensité absolue en multipliant par le $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O}$ de l'eau.

$$I_{Abs} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O} \times \left(\frac{\frac{I_{Ech}}{T_{Ech}e_{Ech}} - \frac{I_{Ref}}{T_{Ref}e_{Ref}}}{\frac{I_{H_2O}}{T_{H_2O}e_{H_2O}} - \frac{I_{CV}}{T_{CV}e_{CV}}} \right) \quad (A.12)$$

où T_i et e_i représente les transmissions et les épaisseurs,

Et Ref représente le faisceau vide pour des films, la cellule vide pour des liquides.

Le calcul de $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O}$ se fait par la formule suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O} = \frac{T_a \times I_{H_2O}}{I_{a;N}(0) \times \Delta\Omega \times e_c} \quad (A.13)$$

où T_a est le facteur d'atténuation,

$I_{a;N}$ est l'intensité du faisceau vide atténué et normé,

I_{H_2O} l'intensité diffusée par l'eau,

$\Delta\Omega$ l'angle solide,

et e_c un facteur correctif.

Ce calcul implique de mesurer le facteur d'atténuation avec un échantillon fortement diffusant (typiquement, le graphite ou le téflon), et le faisceau vide.

A.1.4 Spécificité des neutrons

La particularité de la DNPA réside dans la possibilité de modifier le contraste entre les différents constituants d'un système grâce au marquage isotopique et la substitution entre l'hydrogène (H) et le deutérium (D). Le principe de la variation de contraste consiste à remplacer l'hydrogène par le deutérium dont les longueurs de diffusion sont très différentes : $b_H = -3.74 \cdot 10^{-13} \text{cm}$ et $b_D = 6.67 \cdot 10^{-13} \text{cm}$.

La variation de contraste d'un solvant est l'expérience la plus courante en DNPA. Pour le mélange d'un solvant H avec son homologue deutérié (solvant D), la densité de longueur de diffusion moyenne a pour expression :

$$\rho_{\text{Melange}} = x\rho_{\text{SolvantD}} + (1 - x)\rho_{\text{SolvantH}} \quad (\text{A.14})$$

En ajustant la fraction volumique x de solvant D, on peut ajuster la densité de longueur de diffusion du solvant à une valeur précise entre ρ_{SolvantH} et ρ_{SolvantD} , en particulier à celle d'un composant dont on veut éteindre la contribution.

La méthode du ContrasteMoyen Nul développée au chapitre 3 exploite dans des conditions particulières cette possibilité de variation de contraste neutronique.

A.2 La Diffusion de Rayons X aux Petits Angles

Le principe de la DXPA est très similaire à celui de la DNPA. Le formalisme ondulatoire est identique pour les deux techniques. Nous détaillons dans ce qui suit les différences.

A.2.1 Les Rayons X et l'interaction RX/matière

La première différence concerne la nature du rayonnement et des interactions.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques. Pour l'étude des matériaux, les longueurs d'onde associées sont plus faibles, environ 0,1 à 2,5Å, et les énergies associées de l'ordre de keV, soit 10^6 fois plus que celui des neutrons, ce qui peut parfois endommager les échantillons. En conséquence, la résolution spectrale est plus élevée et les temps d'acquisition beaucoup plus faibles (≈ 10 ms). Dans le cas des Rayons X, l'interaction est directement liée à la densité électronique dans la matière.

A.2.2 Mesure

Le principe d'une mesure de DXPA est identique à celui d'une mesure de DNPA. L'expérience consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau collimaté de photons monochromatiques, grâce à une optique constituée d'un monochromateur et d'un ou plusieurs miroirs focalisants. Seuls les électrons diffusent dans une expérience de DXPA.

La longueur de diffusion d'un électron est donnée par :

$$b_e = r_e(P(\theta))^{1/2} \quad (\text{A.15})$$

où $r_e = \frac{e^2}{mc^2}$ et $P(\theta)$ le facteur de polarisation.

La section efficace différentielle de diffusion (cohérente) d'un ensemble de n atomes s'écrit :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = A_0^2 b_e^2 f(q)^2 \sum_{k=i;j}^{n;n} \langle e^{iq(r_i-r_j)} \rangle \quad (\text{A.16})$$

où $f(q)$ est le facteur de diffusion atomique,

A_0 l'amplitude du faisceau incident.

L'expression précédente peut se mettre sous une forme analogue à celle de la DNPA :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = K^2 f(q)^2 S(q) \quad (\text{A.17})$$

L'amplitude diffusée est proportionnelle à la densité électronique (qui pour un atome donné est proportionnelle à son numéro atomique Z) et à l'amplitude du faisceau incident. La densité de longueur de diffusion électronique d'un atome est donnée par :

$$b_{\text{Atome}} = Z \times b_e \quad (\text{A.18})$$

où Z est le numéro atomique et $b_e = 2,82 \cdot 10^{-10} \text{cm}$ est longueur de diffusion d'un électron.

Annexe B

La Microscopie Electronique en Transmission

Dans notre étude, la Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique complémentaire des techniques de diffusion. Elle fournit une information dans l'espace direct sur la dispersion des charges, sur des échelles de taille allant du nanomètre à plusieurs micromètres.

Un microscope électronique en transmission peut être décomposé en trois parties.

- La première correspond à l'étage d'illumination qui consiste en la formation d'un faisceau d'électrons énergétiques (de quelques dizaines de keV à quelques centaines de keV), quasi monochromatique (dispersion de quelques eV) et dont les propriétés (taille, intensité, convergence) peuvent être gérées par des lentilles électromagnétiques et diaphragmes dits "condenseurs".
- La seconde partie correspond à l'étage échantillon et à la lentille objectif. L'échantillon se trouve dans les entrefers de la lentille objectif qui va permettre de former une première image, petite, mais la plus fidèle possible de la zone illuminée.
- Le troisième étage correspond au système de projection, composé de plusieurs lentilles électromagnétiques, qui permet d'agrandir l'image et de la projeter sur un écran, un plan film ou le capteur CCD d'une caméra.

En imagerie conventionnelle dite de fond clair (Bright Field), le contraste obtenu sur l'image est lié à la densité électronique du matériau dans la zone considérée et par conséquent dépendant à la fois de l'épaisseur (locale) et du numéro atomique moyen (sur l'épaisseur locale). Plus la zone est dense électroniquement (masse, épaisseur) et plus elle apparaîtra sombre sur l'image en champ clair.

Pour une interprétation plus aisée du contraste des images, on comprend donc bien l'importance de la préparation du matériau (coupe) afin d'avoir l'épaisseur la plus homogène possible.

Dans le cadre de notre étude, les échantillons ont été coupés par ultracryomicrotomie (découpe mécanique) à une température de -80°C (inférieure à leur température de transition vitreuse) avec une consigne en épaisseur de l'ordre de 50nm, puis déposés sur une

grille de microscopie électronique en transmission.

Les observations ont ensuite été réalisées à l'aide d'un microscope Philips CM200 (200keV, LaB6) en mode champ clair dont les images prises à différents grossissements ont été numérisées par une caméra CCD (10Mpixels) pour les analyses ultérieures.

Annexe C

L'Analyse Mécanique Dynamique

Cette technique permet de mesurer le module dynamique en fonction de la fréquence. Les sollicitations dynamiques dans le domaine fréquentiel permettent de sonder une large gamme de temps de relaxation, et surtout les temps courts, contrairement à des sollicitations dans le domaine temporel (expérience de traction ou fluage).

En rhéologie linéaire, la méthode consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale de faible amplitude :

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} (\gamma_0 \approx 0,1\%) \quad (\text{C.1})$$

et à mesurer la contrainte sinusoïdale résultante,

$$\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (\text{C.2})$$

Le module complexe est alors défini par :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{C.3})$$

Cette expérience peut être réalisée en mode traction ou en mode cisaillement. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi le mode cisaillement.

C.1 Appareillage et préparation des échantillons

Les mesures sont réalisées en mode cisaillement, en rhéologie plan/plan (Anton Paar, MCR-501). Le schéma de principe d'une telle expérience est représenté sur la figure [C.1](#).

Les échantillons sont d'abord découpés en forme de disques de 1cm de diamètre et environ 1mm d'épaisseur.

Une étape préalable à toute mesure est la disposition de l'échantillon entre les plateaux. Plus précisément, il faut assurer un contact parfait entre les plateaux et la surface des échantillons. Pour ce faire, l'échantillon est soumis à une force normale de 10N pendant 10min à 100 ° C, soit largement au-dessus de T_g . Cette étape de mise en forme permet des mesures précises et reproductibles pour tous nos systèmes, modèles et industriels.

La mesure commence après thermalisation (30min pour un retour à la consigne de 50 ° C) et s'effectue à force normale nulle.

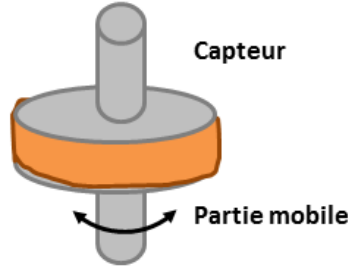


FIGURE C.1: Schéma de principe d'une mesure en rhéologie oscillatoire, en géométrie plan-plan

C.2 Mesures et superposition temps-température

Nous travaillons à taux de déformation imposé : $\gamma_0 = 0,1\%$ correspond au domaine de linéarité de nos systèmes, déterminé comme indiqué dans le chapitre 4.

En utilisant le principe de superposition temps-température, il est possible d'obtenir une courbe maîtresse qui englobe l'ensemble des régimes de relaxation. En effet, les réponses visco-élastiques à deux température distinctes T_1 et T_2 sont liées par la relation :

$$\omega_1 \cdot a_{T_1/T_0} = \omega_2 \cdot a_{T_2/T_0} \quad (\text{C.4})$$

Les coefficients a_{T/T_0} sont des facteurs de décalage obtenus expérimentalement en faisant coïncider, par translation sur l'axe des fréquences, les courbes obtenues à différentes température sur une température de référence T_0 . Par abus de langage, ces coefficients sont appelés facteurs de translation thermique.

Dans le cas d'un polymère au comportement visco-élastique, pour des température comprises entre T_g et $T_g + 100^\circ \text{C}$, ces coefficients peuvent être décrits par la loi WLF [128] :

$$\log(a_{T/T_0}) = -\frac{C1 \cdot (T - T_0)}{C2 + (T - T_0)} \quad (\text{C.5})$$

avec T_0 la température de référence, et $C1$ et $C2$ les paramètres de la loi WLF.

Il convient toutefois d'être prudent quant à l'application du principe d'équivalence temps-température dans le cas de matériaux non homogènes, comme des polymères chargés. Dans de tels systèmes, d'éventuelles modifications de morphologie en fonction de la température peuvent rendre caduques les notions précédentes.

Une démarche courante dans la littérature consiste à ajouter, en plus des coefficients a_{T/T_0} , des facteurs de glissement verticaux b_{T/T_0} . Ceux-ci sont souvent attribués de façon arbitraire à une dilatation thermique, ce qui n'a jamais été vérifié.

Annexe D

Mesure de gomme liée

Les mesures de gomme liée ont été effectuée à la MFPM.

La quantité de gomme liée dans un nanocomposite chargé non réticulé est estimée par gravimétrie, après extraction dans un bon solvant.

L'échantillon est immergé dans une grande quantité de toluène et mis sous agitation pendant 14 jours. La phase non dissoute est récupérée, séchée sous vide, puis pesée.

La quantité de gomme liée est estimée par la formule suivante :

$$\%BR = \frac{(m_{NonDissoute} - m_{Silice})}{m_{Silice}}$$

exprimée en g/1g de silice.

A partir de la quantité de gomme liée, on peut estimer l'épaisseur moyenne Δ d'une couche de gomme liée, en supposant que toute la surface de la charge est accessible, que le polymère forme une couche homogène d'égale épaisseur, et que la masse volumique de la gomme liée est égale à celle de la gomme non liée.

En fonction de la surface spécifique S_{spe} :

$$\Delta = \frac{3}{\rho \cdot S_{spe}} \times \left\{ \left[\left(\frac{1}{\phi_{SiO_2}} - 1 \right) \cdot (\%BR) + 1 \right]^{1/3} - 1 \right\}$$

En fonction du rayon d'une nanoparticule élémentaire R_0 :

$$\Delta = R_0 \times \left\{ \left[\left(\frac{1}{\phi_{SiO_2}} - 1 \right) \cdot (\%BR) + 1 \right]^{1/3} - 1 \right\}$$

Table des figures

1.1	Le monomère Butadiene (à gauche), le monomère Styrène (à droite)	14
1.2	Notion d'enchevêtrement	15
1.3	Evolution du module élastique G d'un fondu enchevêtré en fonction du temps . .	17
1.4	Evolution de l'épaisseur de la couche vitreuse en fonction de la température ([40]). L'épaisseur de la coquille vitreuse diminue lorsque l'on augmente la température.	24
1.5	Notion de polymère lié (à gauche) et de polymère occlus (à droite)	26
1.6	Effet Payne à taux de charge croissant a) Module élastique ; b) Facteur de perte [46]	28
1.7	Modèle à (2+1) phases de Crittenen-Lo [70]	33
1.8	Modèle à (3+1) phases [73]	34
1.9	Modèles rhéologiques classiques : modèle de Maxwell (à gauche, ressort et amortisseur en série) et modèle de Kelvin-Voigt (à droite, ressort et amortisseur en parallèle)	35
1.10	Variations sur les modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt : modèle de Burger (à gauche) et modèle de Maxwell généralisé (à droite)	36
1.11	Modèle rhéologique de Takayanagi étendu au concept de percolation [75, 76] . . .	37
2.1	Le SBR avec ses unités constitutives, distribuées de façon statistique	47
2.2	Caractérisation par DSC (à gauche) et SEC (à droite)	48
2.3	Les deux antioxydants	48
2.4	Chimie de surface de la silice [112]	49
2.5	Silice de précipitation incorporée par voie de malaxage sans traitement [113] . .	50
2.6	OCTEO	51
2.7	Greffage de l'OCTEO [114]	51
2.8	TESPT	52
2.9	Greffage du TESPT [114]	52
2.10	Couplage matrice-silice	52
2.11	Caractérisation de la Ludox LS par DNPA	53
2.12	Préparation de la solution LS avec agent (OCTEO ou TESPT)	54
2.13	Synthèse des nanocomposites modèles	55
2.14	SEC du SBR natif et du SBR après le protocole de la figure 2.13 : influence du protocole de préparation en solution sur la distribution de taille des chaînes . . .	55
2.15	Les trois étapes principales de la synthèse de la silice de précipitation [119] . . .	56
2.16	La réaction de précipitation, étape déterminante de la morphologie finale de la silice	57

2.17	Structure multi-échelle de la silice de précipitation [118]	58
2.18	Spectre DXPA de la Zeosil 1165MP (ligne ID02, ESRF)	58
2.19	Schéma de principe d'un mélangeur interne	60
2.20	Synthèse par voie de malaxage : étapes de mélangeage et histoire thermomécanique associée	61
2.21	Spectres DXPA de la matrice pure (en noir) et de systèmes modèles chargés (en couleur). Réalisés sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL.	63
2.22	Caractérisation DXPA de la série LS-O1	65
2.23	Caractérisation DXPA de la série LS-T1	66
2.24	Caractérisation DXPA de la série LS-O2	67
2.25	Effet de la quantité d'OCTEO sur la structure de l'agrégat primaire	68
2.26	Effet de la quantité de TESPT	69
2.27	Modélisation de l'agrégat primaire dans les systèmes modèles. A gauche, spectres I/ϕ_{SiO_2} et modélisations de l'agrégat primaire. A droite, facteur de structure inter- agrégat primaire S_{Inter} .	74
2.28	Images MET en champ proche de quelques systèmes modèles	76
2.29	Proposition d'un scénario d'agrégation dans les systèmes modèles, en fonction de l'agent de dispersion	79
2.30	Caractérisation par DXPA des systèmes industriels sur la ligne ID02 (ESRF)	81
2.31	Influence de ϕ_{SiO_2} : en haut, représentation I/ϕ_{SiO_2} ; en bas à gauche, représentation $q^{3,7}I/\phi_{SiO_2}$; en bas à droite, représentation de Kratky q^2I/ϕ_{SiO_2}	82
2.32	Deux origines possibles à l'abaissement du signal à petits angles	83
2.33	Influence du type d'agent : en haut, représentations I/ϕ_{SiO_2} ; en haut en insert, représentation q^2I/ϕ_{SiO_2} ; en bas, évolution de la position q_{Peak} du maximum local avec ϕ_{SiO_2}	86
2.34	Influence du type d'agent à grande échelle	87
2.35	Influence de la quantité d'agent à l'échelle locale	88
2.36	Influence de la quantité d'agent à grande échelle	89
2.37	MET à grand champ des systèmes industriels. A gauche avec OCTEO, à droite avec TESPT. De haut en bas, fraction de silice croissante.	93
2.38	MET en champ proche des systèmes industriels. A gauche avec OCTEO, à droite avec TESPT. De haut en bas, fraction de silice croissante.	95
2.39	Profil de la fonction de Percus-Yevick	97
2.40	Démarche de modélisation des systèmes industriels	101
2.41	Test sur la série M-O1 de l'hypothèse d'un effet S seul : agrégat indépendant de ϕ_{SiO_2}	102
2.42	Test de l'hypothèse d'un {Effet S combiné à Effet P} : agrégat de morphologie variable avec la fraction de silice	105
2.43	Evolution de la morphologie d'agrégat (Effet P) et de leur corrélations spatiales (Effet S) dans les systèmes industriels	108
2.44	Résumé de l'évolution de l'organisation multi-échelle dans les systèmes industriels, en fonction des conditions de dispersion	110

3.1	Principe du Contraste Moyen Nul, appliqué avec des chaînes de SBR-H et de SBR-D, et la silice comme solvant	117
3.2	Test de la Méthode du Contraste Moyen Nul, avec la masse de chaîne $M_n=40\text{kg/mol}$ à gauche, avec la masse de chaîne $M_n=140\text{kg/mol}$ à droite	119
3.3	Modélisation du signal de la matrice CMN (en noir) par la <i>Random Phase Approximation</i> (en rouge). En représentation $I(q)$ à gauche, en représentation de Kratky $q^2I(q)$, à droite.	121
3.4	Caractérisation par DXPA de la dispersion dans les systèmes de $M_n=40\text{kg/mol}$	123
3.5	Illustration de l'effet limité des agents dans les systèmes de $M_n=40\text{kg/mol}$	123
3.6	Images MET illustrant l'état d'agrégation dans les systèmes de $M_n=40\text{kg/mol}$	124
3.7	Comparaison des signaux en condition de CMN de la matrice pure et en présence de silice. A gauche, en représentation $I(q)$. A droite, en représentation de Kratky $q^2I(q)$	125
3.8	En représentation de Kratky, signaux en condition de CMN présentant un pic	127
3.9	En représentation de Kratky, illustration de l'influence du paramètre χ sur le signal à $qR_g < 1$	128
3.10	Evaluation de la contribution des agents en condition de CMN	129
3.11	Hypothèse de démixtion partielle des chaînes H/D	130
3.12	Modélisation des mélanges avec domaines démixés	131
3.13	Modélisation des spectres en CMN, avec signaux de chaînes pures et de domaines démixés H et D	133
4.1	Définition du domaine de linéarité par un balayage en déformation	136
4.2	Courbe maîtresse du SBR2227 de $M_n=140\text{kg/mol}$ à la température de référence $T_0=50^\circ\text{C}$ (à gauche) et modélisation des coefficients a_{T/T_0} par la loi WLF (à droite)	137
4.3	Réponse viscoélastique linéaire à $T=50^\circ\text{C}$ de la matrice industrielle (en rouge) et de la matrice modèle (en vert)	139
4.4	A gauche, réponse viscoélastique linéaire à 50°C et 80°C en fonction de la variable réduite $a_{T/T_0}\omega$. A droite, avec facteur de raccord vertical b_T	140
4.5	Réponses viscoélastiques linéaires à 50°C de la série modèle LS-O1. A gauche, courbes (G' ; G'') brutes. En haut à droite, facteur de renforcement $G_R(\omega) = G'_{Charge}/G'_{Matrice}$. En bas à droite, extraction du temps terminal et visualisation de la transition liquide-solide.	141
4.6	Trois types de comportements à basse fréquence : temps terminal mesurable (à gauche), temps terminal extrapolable (au milieu), temps terminal non mesurable (à droite)	143
4.7	Sur la série modèle LS-O1. A gauche, visualisation de l'augmentation des temps terminaux. A droite, facteur de renforcement G'_R à $0,01\text{Hz}$ et 10Hz en fonction de la fraction de silice	144
4.8	Réponses viscoélastiques de la série LS-T1	147
4.9	A gauche, augmentation des temps terminaux dans la série LS-T1. A droite, effet du type d'agent sur les facteurs de renforcement	147
4.10	Réponses viscoélastiques de la série LS-O2	149

4.11	A gauche, augmentation des temps terminaux dans la série LS-O2. A droite, effet de la quantité d'OCTEO sur les facteurs de renforcement	149
4.12	Réponses viscoélastiques des systèmes modèles LS-T1-9,1% et LS-T2-9,1% (à gauche) et renforcement $G_R(\omega)$	150
4.13	Echec du modèle hydrodynamique de Guth & Gold pour les systèmes modèles	151
4.14	Test du modèle d'Heinrich pour les systèmes modèles, avec dimension spectrale D prise égale 4/3, typique pour des agrégats ramifiés	152
4.15	Extraction de la grandeur $G''_{Matrice}$ selon de modèle de Song & Zheng [133]. A gauche, données G'' brutes. Au milieu, soustraction du module de perte du réseau de silice $G''_{Silice}(\phi_{SiO_2})$. A droite, normalisation par le facteur de pondération $A_f(\phi_{SiO_2})$	154
4.16	Grandeurs $G''_{Matrice}$ extraites dans les systèmes modèles	155
4.17	Réponse viscoélastique linéaire à 50 ° C de la série M-O1. A gauche, courbes (G' ; G'') brutes. En haut à droite, facteur de renforcement $G_R(\omega) = G'_{Charge}/G'_{Matrice}$. En bas à droite, extraction du temps terminal et visualisation de l'augmentation des temps terminaux.	156
4.18	Réponses viscoélastiques des séries M-O1 et M-T1	158
4.19	Effet du type d'agent sur l'augmentation des temps terminaux (à gauche), sur les facteurs de renforcement (à droite).	158
4.20	Réponses viscoélastiques des séries M-O1 et M-O2	160
4.21	Effet de la quantité d'OCTEO sur l'augmentation des temps terminaux (à gauche), sur les facteurs de renforcement (à droite).	160
4.22	Réponses viscoélastiques des séries M-T1 et M-T2	162
4.23	Effet de la quantité de TESPT sur l'augmentation des temps terminaux (à gauche), sur les facteurs de renforcement (à droite).	162
4.24	Echec du modèle hydrodynamique de Guth & Gold dans les systèmes industriels	163
4.25	Test du modèle d'Heinrich sur les systèmes industriels ($D = 4/3$)	163
4.26	Grandeurs $G''_{Matrice}$ extraites dans les systèmes industriels	164
5.1	Image du dispositif de traction lors d'une mesure de diffusion aux petits angles et évolutions possibles de la dispersion et conformation	168
5.2	Motif de diffusion anisotrope d'une chaîne étirée à $\lambda=1.8$, aux configurations Grands Angles (à gauche) et Moyens Angles (à droite)	169
5.3	Les réticulants	171
5.4	Préparation des systèmes modèles réticulés	172
5.5	Effet de la réticulation dans les systèmes modèles	173
5.6	Protocole de réticulation des systèmes industriels	175
5.7	Effet de la réticulation dans les systèmes industriels	176
5.8	Exemple sur l'échantillon LS-O1-9,1%. A gauche, motif anisotrope à $\lambda = 3$. A droite, spectres obtenus après regroupement PARA et PERP dans des secteurs de 20 ° en représentation I/ϕ_{SiO_2}	177

5.9	Systèmes modèles chargés à 9,1%. En représentation $S_{Inter}(q)$, évolution de la dispersion sous traction dans la direction PERP (à gauche) et dans la direction PARA (à droite)	179
5.10	Systèmes modèles chargés à 16,7%. En représentation $S_{Inter}(q)$, évolution de la dispersion sous traction dans la direction PERP (à gauche) et dans la direction PARA (à droite)	181
5.11	Systèmes industriels : Evolution de la dispersion sous traction	184
5.12	Effet de la taille des chaines D sur le signal de la matrice CMN non réticulée . .	186
5.13	Effet de la réticulation sur la conformation des chaines dans la matrice CMN . .	187
5.14	Comparaison des signaux de la matrice CMN réticulée, en l'absence de charges et en présence d'une faible fraction de charges (1%v.)	188
5.15	Dispersions dans les systèmes CMN réticulés	189
5.16	Evolution de la conformation de la chaîne sous traction en représentation $I(q)$. .	191
5.17	Evaluation du rayon de giration de la chaîne dans les directions PARA et PERP, dans le domaine $qR_g < 1$	192
5.18	Test des modèles de chaines déformées	194
6.1	Résumé des échelles de longueur en jeu dans nos systèmes	197
6.2	Profil typique de la fonction (6.1) en fonction de ϕ_{SiO_2} et influence de ses paramètres	198
6.3	Modélisation du renforcement à 10Hz dans les systèmes modèles	200
6.4	Modélisation du renforcement à 10Hz dans les systèmes industriels	200
6.5	Corrélation entre le module réduit du réseau de charges β et le degré d'interpénétration I	201
6.6	Extraction d'une taille et compacité d'agrégat secondaire (à gauche), et tentative de modélisation de $G_R(0,01Hz)$ avec ces informations par le modèle 6.1 (à droite, en représentation semi logarithmique). En haut à droite, sans percolation d'agrégats secondaire. En bas à droite, avec percolation immédiate d'agrégats secondaires ($\phi_{Agg2;c}=0$)	204
6.7	Estimation d'une compacité d'agglomérat κ_{Aggl}	206
6.8	Tentative de modélisation du renforcement à basse fréquence de la série M-O1 avec le réseau d'agglomérat. En haut à droite, sans percolation d'agglomérat ; en bas à droite, avec $\phi_{Aggl;c}=0$	206
6.9	Modélisation de données G' par la fonction (6.2) (courbes noires). En insert, les valeurs A et G'_{Add} utilisées pour modéliser.	209
6.10	Contributions élastiques additives G'_{Add} en fonction de la fraction de silice pour les séries de la figure 6.9	210
6.11	Représentations schématique de coquilles vitreuses (en rouge) qui peuvent percoler pour former des ponts vitreux (à droite).	211
6.12	Représentation schématique d'une chaîne libre et d'une chaîne adsorbée dans un fondu enchevêtré [137]. L'effet des enchevêtrements est représenté par la présence du tube de reptation de diamètre a, supposé inchangé en présence des charges. Les points B et C représentent deux points d'adsorption de la chaîne.	212

6.13	Quantité de gomme liée dans les systèmes industriels évaluée par extraction dans un bon solvant	213
6.14	Evolution de la longueur de tube mesuré en rhéologie et par Echo de Spin Neutronique (<i>NSE</i>) [140]	215
7.1	Three levels of organization in model systems : differences in primary aggregate morphologies induced by the type of agent	222
7.2	Three levels of organization in raw precipitated silica	223
7.3	Structural changes in precipitated silica at the end of mixing process	224
7.4	Structural characterization at the scale of the aggregates by SAXS spectra simulation : changes in aggregate morphologies (P effect) and in aggregates spatial correlation (S effect)	225
7.5	Extraction of the chain scattering in Zero Avergae Contrast Method (unchanged in presence of fillers), and features of silica mismatch	227
7.6	Increase in reinforcement factor $G_R(\omega) = \frac{G'_{Filled}(\omega)}{G'_{Matrix}(\omega)}$ (on the left) and terminal time relaxation with increasing silica fraction (on the right)	229
7.7	Features specifically observed : a shift of the loss modulus maximum in model systems (on the left), a second maximum in industrial systems with TESPT (on the right)	229
A.1	Schéma de principe de l'interaction neutron-matière et ondes associées	238
A.2	Schéma de principe d'un spectromètre de diffusion aux petits angles [141]	240
C.1	Schéma de principe d'une mesure en rhéologie oscillatoire, en géométrie plan-plan	248

Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques du SBR utilisé	47
2.2	Composition des systèmes modèles étudiés	62
2.3	Paramètres de modélisation des systèmes modèles et distances de corrélation	73
2.4	Composition des systèmes industriels étudiés	80
2.5	Résultats des modélisations des spectres DXPA des systèmes industriels, avec comparaison des hypothèses {Effet S seul} et {Effet S combiné à Effet P}	104
3.1	Densités de longueur de diffusion neutroniques ρ des constituants majoritaires	118
3.2	Caractérisation par GPC des chaînes H et D	120
3.3	Densités de longueur de diffusion neutroniques dans le mélange démixé	130
3.4	Résumé des modélisations des spectres en CMN	134
4.1	Temps terminaux : effet du type d'agent (séries LS-O1 et LS-T1)	146
4.2	Temps terminaux : effet de la quantité d'OCTEO (séries LS-O1 et LS-O2)	148
4.3	Temps terminaux : effet du type d'agent (séries M-O1 et M-T1)	157
4.4	Temps terminaux : effet de la quantité d'OCTEO (séries M-O1 et M-O2)	159
4.5	Temps terminaux : effet de la quantité de TESPT (séries M-T1 et M-T2)	161
5.1	Système de réticulation : proportions et contributions à la diffusion	171
5.2	Caractérisation par GPC des chaînes H et D pour les mesures de diffusion sous traction	186
5.3	Extraction de taille de chaînes dans le domaine $qR_g < 1$	192
6.1	Résumé des paramètres de modélisation	199

Bibliographie

- [1] F. Ehrburger-Dolle, M. Hindermann-Bischoff, F. Livet, F. Bley, C. Rochas, and E. Geissler. Anisotropic ultra-small-angle x-ray scattering in carbon black filled polymers. *Langmuir*, 17 :329–334, 2001.
- [2] H. Zou, S. Wu, and J. Shen. Polymer/silica nanocomposites : preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 108 :3893–3957, 2008.
- [3] A. De Falco, S. Goyanes, G.H. Rubiolo, I. Mondragon, and A. Marzocca. Carbon nanotubes as reinforcement of styrene-butadiene rubber. *Applied Surface Science*, 254 :262–265, 2007.
- [4] L. Bokobza. Multiwall carbon nanotube elastomeric composite : a review. *Polymer*, 48 :4907–4920, 2007.
- [5] Y. Z. Wang, L. Q. Zhang, and D. S. Tang, C. H. and Yu. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites. *Journal of Applied polymer Science*, 78 :1879–1883, 2000.
- [6] V. Favier, H. Chanzy, and J. Y. Cavaillé. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28 :6365–6367, 1995.
- [7] M. Bailly, M. Kontopoulou, and K. El Mabrouk. Effect of polymer-filler interactions on the structure and rheological properties of ethylene-octene copolymer/nanosilica composites. *Polymer*, 51 :5506–5515, 2010.
- [8] N. Suzuki, F. Yatsuyanagi, M. Ito, and H. Kaidou. Effects of surface chemistry of silica particles on secondary structure and tensile properties of silica-filled rubber systems. *Journal of applied polymer science*, 86 :1622–1629, 2002.
- [9] C. Chevigny, F. Dalmas, E. Di Cola, D. Gigmes, D. Bertin, F. Boué, and J. Jestin. Polymer-grafted-nanoparticles nanocomposites : dispersion, grafted chain conformation and rheological behavior. *Macromolecules*, 44 :122–133, 2011.
- [10] V. Arrighi, H. McEwen, I.J. and Qian, and M.B.S. Prieto. The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller. *Polymer*, 44 :6259–6266, 2003.
- [11] C. Gauthier, E. Reynaud, R. Vassoille, and L. Ladauce-Stelandre. Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber. *Polymer*, 45 :2761–2771, 2004.

- [12] Y.H. Lai, M.C. Kuo, J.C. Huang, and M. Chen. On the peek composites reinforced by surface-modified nano-silica. *Materials Science and Engineering A*, 458 :158–169, 2007.
- [13] D.R. Paul and S. Takahashi. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. *Polymer*, 47 :7519, 2006.
- [14] S. Sen, Y. Xie, A. Bansal, H. Yang, K. Cho, L.S. Schadler, and S.K. Kumar. Equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films : effect of processing conditions and molecular origins of observed behavior. *European Physical Journal Special Topic*, 141 :161–165, 2007.
- [15] F. Dalmas, J.Y. Cavaillé, L. Gauthier, C. anec Chazeau, and R. Dendivel. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filed polymer nanocomposites. influence of processing conditions. *Composites Science and Technology*, 67 :829–839, 2007.
- [16] D. Le Strat, F. Dalmas, S. Randriamahefa, J. Jestin, and V. Wintgens. Mechanical reinforcement in model elastomer nanocomposites with tuned microstructure and interactions. *Polymer*, 54 :1466–1479, 2013.
- [17] Y.-C. Ou, F. Yang, and Z.-Z. Yu. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science, Part B*, 36 :789–795, 1998.
- [18] W.T. Liu, X.Y. Tian, P. Cui, Y. Li, K. Zheng, and Y. Yang. Preparation and characterization of pet/silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91 :1229–1232, 2004.
- [19] T. C. Mo, H.W. Wang, S.Y. Chen, R.X. Dong, C.H. Kuo, and Y.C. Yeh. Synthesis and characterization of polyimide–silica nanocomposites using novel fluorine-modified silica nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 104 :882–890, 2007.
- [20] G. Schottner. Hybrid sol-gel-derived polymers : applications of multifunctional materials. *Chemistry of materials*, 13 :3422–3435, 2001.
- [21] A.-L. Pénard, T. Gacoin, and J.-P. Boilot. Functionalized sol-gel coatings for optical applications. *Accounts of chemical research*, 40 :895–902, 2007.
- [22] R.-S. Kane, R.E. Cohen, and R. Silbey. Synthesis of pbs nanoclusters within block copolymer nanoreactors. *Chemistry of materials*, 8 :1919–1924, 1996.
- [23] R.-S. Kane, R.E. Cohen, and R. Silbey. Synthesis of doped zns nanoclusters within block copolymer nanoreactors. *Chemistry of materials*, 11 :90–93, 1999.
- [24] J. Huang, Y. Yang, B. Yang, S. Liu, and J. Shen. Synthesis of the cds nanoparticles in polymer networks. *Polymer Bulletin*, 36 :337–340, 1996.
- [25] J. Oberdisse. Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices. *Soft Matter*, 2 :29–36, 2006.
- [26] I. Tissot, J. P. Reymond, F. Lefebvre, and E. Bourgeat-Lami. Sioh-functionalized polystyrene latexes. a step toward the synthesis of hollow silica nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 14 :1325–1331, 2002.

- [27] N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, and C.E. Koning. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 18 :1089–1099, 2006.
- [28] M. Tatou, A.C. Genix, A. Imaz, J. Forcada, A. Banc, R. Schweins, I. Grillo, and J. Oberdisse. Reinforcement and polymer mobility in silica-latex nanocomposites with controlled aggregation. *Macromolecules*, 44 :9029–9039, 2011.
- [29] F. Martinez-Pedrero, F. Alousque, B. de Gaudemaris, J. Berriot, F. Gaboriaud, N. Bremond, and J. Bibette. Making an elastomeric composite material via the heteroaggregation of a binary colloidal dispersion. *Soft Matter*, 8 :8752–8757, 2012.
- [30] A.I. Médalia. Electrical conduction in carbon black composites. *Rubber Chemistry and Technology*, 59 :432–454, 1986.
- [31] V. Favier, G.R. Canova, S.C. Shrivastava, and J.Y. Cavaillé. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 37 :1732–1739, 1997.
- [32] N. Jouault. *Nanocomposites Silice/Polymère*. PhD thesis, Universoté de Bretagne Sud, 2009.
- [33] E. Chabert, L. Chazeau, C. Gauthier, R. Dendievel, and J.Y. Cavaillé. Nanocomposites base polymère, renforcés par des particules rigides. *Mécanique et industries*, 5 :489–496, 2004.
- [34] E. Chabert. *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation*. PhD thesis, INSA Lyon, 2002.
- [35] E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J.Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthier, J.L. Putaux, and A. Zaoui. Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 381 :320–330, 2004.
- [36] E.M. Dannenberg. Bound rubber and carbon black reinforcement. *Rubber Chemistry and Technology*, 66 :163–177, 1993.
- [37] J. Ramier. *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge – polymère, influence de la morphologie*. PhD thesis, Ecole doctorale des matériaux de Lyon, 2004.
- [38] S. Wolff, M.-J. Wang, and E.-H. Tan. Filler-elastomer interactions. part vii : Study on bound rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 66 :163–177, 1993.
- [39] N. K. Dutta, N. R. Choudhury, B. Haidar, A. Vidal, J. B. Donnet, L. Delmotte, and J. M. Chezeau. High-resolution solid-state nmr investigation of the filler-rubber interaction : 1. high-speed h-1 magic-angle-spinning nmr-spectroscopy in carbon-black filled styrene-butadiene rubber. *Polymer*, 35 :4293–4299, 1994.
- [40] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Gradient of glass transition temperature in filled elastomers. *Europhysics Letters*, 64 :50–56, 2003.
- [41] A. Papon, K. Saalwächter, K. Schäler, L. Guy, F. Lequeux, and H. Montes. Low-field nmr investigations of nanocomposites : Polymer dynamics and network effects. *Macromolecules*, 44 :913–922, 2011.

- [42] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg. Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. similarities and differences with random ionomers. *Macromolecules*, 18 :6067–6077, 1995.
- [43] C. G. Robertson and M. Rackaitis. Further consideration of viscoelastic two glass transition behavior of nanoparticle-filled polymers. *Macromolecules*, 44 :1177–1181, 2011.
- [44] A.I. Medalia. *Rubber Chemistry and Technology*, 45 :1171–1194, 1972.
- [45] A. R. Payne. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. part i. *Journal of Applied Polymer Science*, 6 :57–63, 1962.
- [46] A.I. Medalia. Selecting carbon blacks for dynamic properties. *Rubber World*, 49 :168, 1973.
- [47] M. Wang, S. Wolff, and E. Tan. Filler-elastomer interactions. part viii. the role of the distance between filler aggregates in the dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 66 :178, 1993.
- [48] M. Gerspacher, C.P. O’Farrell, C. Tricot, L. Nikiel, and H.H. Ynag. 150th technical meeting, rubber division. In *ACS*, 1996.
- [49] F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, I. Masayoshi, and H. Kaidou. Effets of surface chemistry of silica particles on the mechanical properties of silica filled styrene butadiene rubber systems. *Polymer Journal*, 34 :332–339, 2002.
- [50] F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, I. Masayoshi, and H. Kaidou. Effets secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber. *Polymer*, 42 :9523–9529, 2001.
- [51] P.G. Maier and D. Goritz. Molecular interpretation of the payne effect. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 69 :325, 1996.
- [52] S.S. Sternstein and A.J. Zhu. Reinforcement mechanism of nanofilled polymer melts as elucidated by non linear viscoelasticity. *Macromolecules*, 35 :7262–7273, 2002.
- [53] F. Martinez-Pedrero, F. Alousque, B. de Gaudemaris, J. Berriot, F. Gaboriaud, N. Bremond, and J. Bibette. Influence of the glass transition temperature gradient on the nonlinear viscoelastic behavior in reinforced elastomers. *Macromolecules*, 36 :8107–8118, 2003.
- [54] S. Wolff and J.B. Donnet. Characterization of fillers in vulcanizates according to the einstein-guth-gold equation. *Rubber Chemistry and Technology*, 63 :32, 1990.
- [55] S. Wolff. Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers. *Rubber Chemistry and Technology*, 69 :325, 1996.
- [56] G. Wu, S. Asai, M. Sumita, T. Hattori, R. Higuchi, and J. Washiyama. Estimation of flocculation structure in filled polymer composites by dynamic rheological measurements. *Colloidal and Polymer Science*, 278 :220–228, 2000.
- [57] J.X. Ren, A.S. Silva, and R. Krishnamoorti. Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 33 :3739–3746, 2000.

- [58] L. Li and T. Masuda. Effect of dispersion of particles on viscoelasticity of caco3-filled polypropylene melts. *Polymer Engineering Science*, 30 :841–847, 1990.
- [59] M.I. Aranguren, E. Mora, J.V. DeGroot, and CW Macosko. Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts. *Journal of Rheology*, 36 :1165–1182, 1992.
- [60] MA. Osman and A. Atallah. Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts. *Polymer*, 47 :2357–2368, 2006.
- [61] AS. Sarvestani and E. Jabbari. Modeling the viscoelastic response of suspension of particles in polymer solution : The effect of polymer-particle interactions. *Macromolecular theory and simulation*, 16 :378–385, 2007.
- [62] R. Krishnamoorti and EP. Giannelis. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 30 :4097–4102, 1997.
- [63] S.S. Ray and M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28 :1539–1641, 2003.
- [64] D.F. Wu, L Wu, and M Zhang. Rheology of multi-walled carbon nanotube/poly(butylene terephthalate) composites. *Journal of Polymer science Part B*, 45 :2239–2251, 2007.
- [65] R. Inoubli, S. Dagreou, A. Khoukh, F. Roby, J. Peyrelasse, and L. Billon. 'graft from' polymerization on colloidal silica particles : elaboration of alkoxyamine grafted surface by in situ trapping of carbon radicals. *Polymer*, 46 :2486–2496, 2005.
- [66] V. Goel, T. Chatterjee, L. Bombalski, K. Yurekli, K. Matyjaszewski, and R. Krishnamoorti. Viscoelastic properties of silica-grafted poly(styrene-acrylonitrile) nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, 44 :2014–2023, 2006.
- [67] P. Cassagnau. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer*, 49 :2183–2196, 2008.
- [68] E. Guth and O. Gold. On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions. *Physical Review*, 53 :322, 1938.
- [69] G. Heinrich, M. Klüppel, and T.A. Vilgis. Reinforcement of elastomers. *Current Opinion in solid state and materials science*, 6 :195–203, 2002.
- [70] R.M. Christensen and K.H. Lo. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 27 :315–330, 1979.
- [71] G. Raos. Application of the christen-lo model to the reinforcement of elastomers by fractal fillers. *Macromolecular theory and simulations*, 12 :17–23, 2003.
- [72] E. Hervé and A. Zaoui. A n-layered inclusion-based micro-mechanical modelling. *International Journal of Engineering Science*, 31 :1–10, 1993.
- [73] P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, and N.D. Albérola. Conséquence de l'agrégation et de la percolation de charges sur le comportement viscoélastique de nanocomposites. *C.R.Mécanique*, 333 :155–161, 2005.

- [74] M. Takayanagi, S. Uemura, and S. Minami. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *Journal of Polymer Science Part C*, 5 :113–122, 1964.
- [75] N. Ouali, J.Y. Cavaillé, and J. Perez. Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. *Plastic Rubber and Composites Processing and Applications*, 16 :55, 1991.
- [76] J. Kolarik. Simultaneous prediction of the modulus, tensile strength and gas permeability of binary polymer blends. *European Polymer Journal*, 34 :585–590, 1998.
- [77] J.F. Gouyet. *Physique et structure fractales*. Masson, 1992.
- [78] P.G. De Gennes. On a relation between percolation theory and the elasticity of gels. *Journal de Physique - Lettres*, 37 :1–2, 1976.
- [79] A. Lapra. *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1999.
- [80] K. Nusser, T. Mosbauer, G.J. Schneider, K. Brandt, G. Weidemann, J. Goebbels, H. Riesemeier, and D. Göritz. Silica dispersion in styrene butadiene rubber composites studied by synchrotron tomography. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358 :557–563, 2012.
- [81] H. Kishimoto, Y. Shinohara, M. Naito, A. Takeuchi, K. Uesugi, Y. Suzuki, and Y. Amemiya. Visualization of nanoscale deformation in polymer composites with zernike-type phase-contrast x-ray microscopy and the finite element method. *Polymer Journal*, 45 :64–69, 2013.
- [82] Y. Le Diagon, S. Mallarino, and C. Fretigny. Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites. *European Physical Journal E*, 22 :77–83, 2007.
- [83] U.A. Handge and P. Potschke. Deformation and orientation during shear and elongation of a polycarbonate/carbon nanotubes composites in the melt. *Rheologica Acta*, 46 :889–898, 2007.
- [84] F. Ehrburger-Dolle, M. Hindermann-Bischoff, F. Livet, F. Bley, C. Rochas, and E. Geissler. Anisotropic ultra-small angles x-ray scattering in carbon black filled polymers. *Langmuir*, 17 :329–334, 2001.
- [85] Y. Rharbi, F. Boue, M. Joanicot, and B. Cabane. Deformation in cellular polymeric films. *Macromolecules*, 29 :4346–4359, 1996.
- [86] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, and F. Boue. Modes of deformation in a soft/hard nanocomposites : a sans study. *Europhysics Letters*, 46 :472–478, 1999.
- [87] A-S. Robbes. *Nanocomposites à base de particules magnétiques : synthèse et contribution de la dispersion des charges et de la conformation des chaînes sur les propriétés de renforcement*. PhD thesis, Université de Paris Sud, 2011.
- [88] J. Bastide, L. Leibler, and J. Prost. Scattering by deformed swollen gels : butterfly iso-intensity patterns. *Macromolecules*, 23 :1821–1825, 1990.

- [89] E. Mendes, P. Lindner, M. Buzier, F. Boue, and J. Bastide. Experimental evidence for inhomogeneous swelling and deformation in statistical gels. *Physical Review Letters*, 66 :1595–1598, 1991.
- [90] E. Mendes, R. Oeser, C. Hayes, F. Boue, and J. Bastide. Small-angle neutron scattering study of swollen elongated gels : butterfly patterns. *Macromolecules*, 29 :5574–5584, 1996.
- [91] J. Oberdisse, Y. Rharbi, and F. Boué. Simulation of aggregate structure and sanspectra in filled elastomers. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 10 :207–217, 2000.
- [92] M.A. Sharaf and J.E. Mark. Monte carlo simulations on the effects of nanoparticles on chain deformations and reinforcement in amorphous polyethylene networks. *Polymer*, 45 :3943–3952, 2004.
- [93] A.I. Nakatani, W. Chen, R.G. Schmidt, G.V. Gordon, and C.C. Han. Chain dimensions in polysilicate-filled poly(dimethyl siloxane). *Polymer*, 42 :3713–3722, 2003.
- [94] Vacatello M. Chain dimensions in filled polymers : an intriguing problem. *Macromolecules*, 35 :8191–8193, 2002.
- [95] A. Karatrantos, R.J. Composto, K.I. Winey, and N. Clarke. Structure and conformation of polymer/swcnt nanocomposites. *Macromolecules*, 44 :9830–9838, 2011.
- [96] Y. Termonia. Monte carlo modeling of dense polymer melts near nanoparticles. *Polymer*, 50 :1062–1066, 2009.
- [97] K. Nusser, S. Neueder, G.J. Schneider, M. Meyer, W. Pyckhout-Hintzen, L. Willner, A. Radulescu, and D. Richter. Conformation of silica-poly(ethylene-propylene) nanocomposites. *Macromolecules*, 43 :9837–9847, 2010.
- [98] A. Tuteja, P.M. Duxbury, and M.E. Mackay. Polymer chain swelling induced by dispersed nanoparticles. *Physical Review Letters*, 100 :077801, 2008.
- [99] M.E. Mackay, A. Tuteja, P.M. Duxbury, C.J. Hawker, B. Van Horne, Z. Guan, G. Chen, and R.S. Krishnan. General strategies for nanoparticle dispersion. *Science*, 311 :1740–1743, 2006.
- [100] S. Sen, Y. Xie, S.K. Kumar, H. Yang, A. Bansal, D.L. Ho, L. Hall, J.B. Hooper, and K.S. Schweitzer. Chain conformations and bound-layer correlations in polymer nanocomposites. *Physical Review Letters*, 98 :128302, 2007.
- [101] N. Jouault, F. Dalmas, S. Said, E. Di Cola, R. Schweins, J. Jestin, and F. Boué. Direct measurement of polymer chain conformation in well-controlled model nanocomposites by combining sans and saxs. *Macromolecules*, 43 :9881–9891, 2010.
- [102] A.C. Genix, M. Tatou, A. Imaz, J. Forcada, R. Schweins, I. Grillo, and J. Oberdisse. Modeling of intermediate structures and chain conformation in silica-latex nanocomposites observed by sans during annealing. *Macromolecules*, 45 :1663–1675, 2012.

- [103] S. Westermann, M. Kreitschmann, W. Pyckhout-Hintzen, and D. Richter. Matrix chain deformation in reinforced networks : a sans approach. *Macromolecules*, 32 :5793–5802, 1999.
- [104] A Botti, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, V. Urban, and E. Straube. A microscopic look at the reinforcement of silica-filled rubbers. *Journal of Chemical Physics*, 124 :174908, 2006.
- [105] N. Jouault, S. Said, E. Di Cola, R. Schweins, J. Jestin, and Boué F. Direct small angle neutron scattering observation of stretched chain conformation in nanocomposites : more insight on polymer contributions in mechanical reinforcement. *Physical Review E*, 82 :031801, 2010.
- [106] N. Puech, S. Mora, G. Porte, I. Grillo, T. Phou, and J. Oberdisse. Silica nanoparticles dispersed in a self-assembled viscoelastic matrix : Structure, rheology, and comparison to reinforced elastomers. *Brazilian Journal of Physics*, 39 :198–204, 2009.
- [107] J. Oberdisse. Structure and rheological properties of latex-silica nanocomposite films : stress-strain isotherms. *Macromolecules*, 35 :9441–9450, 2002.
- [108] J. Oberdisse, A El Harrak, G. Carrot, J. Jestin, and F. Boué. Structure and rheological properties of soft-hard nanocomposites : influence of aggregation and interfacial interaction. *Polymer*, 46 :6695–6705, 2005.
- [109] Z. Zhu, T. Thompson, S.Q. Wang, E.D. von Meerwall, and A. Halasa. Investigating linear and non linear viscoelastic behavior using model silica particle filled polybutadiene. *Macromolecules*, 38 :8816–8824, 2005.
- [110] Y. Bréchet, J.Y. Cavaillé, E. Chabert, L. Chazeau, R. Dendivel, L. Flandin, and C. Gauthier. Polymer based nanocomposites : effet of filler-filler and filler-matrix interactions. *Advanced Engineering Materials*, 3 :571–577, 2001.
- [111] [http ://chemicalland21.com](http://chemicalland21.com).
- [112] A. Legrand. *The surface properties of silicas*. John Wiley and Son LTD, 1998.
- [113] N. Hewitt. *Compounding Precipitated Silica in Elastomers : Theory and Practice*. PDL Handbook Series, 2007.
- [114] A. Hunsche, U. Görl, A. Müller, M. Knaack, and T. Göbel. Investigations concerning the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer. part 1 : Reaction mechanism and reaction model for silica/organosilane. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 50 :881, 1997.
- [115] www.sigmaaldrich.com.
- [116] J. Brandrup and E. A. Immergut, E. H. and Grulke. *Polymer Handbook*, 4th edition. Wiley, 1999.
- [117] C. Chevigny. *Nanocomposites polymères-particules greffées : de la synthèse en suspension colloïdale à l'étude des propriétés macroscopiques*. PhD thesis, Université d'Orsay, 2009.

- [118] Y. Bomal, P. Cochet, B. Dejean, P. Fourre, and D. Labarre. Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques. *L'actualité chimique*, 1 :42–48, 1996.
- [119] www.rhodia.com.
- [120] C. Rivière, C. Wihelm, F. Cousin, V. Dupuis, F. Gazeau, and R. Perzynski. Internal structure of magnetic endosomes. *Science*, 314 :1107–1110, 2006.
- [121] T.A. Witten and L.M. Sander. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*, 27 :5686–5697, 1983.
- [122] G.P. Baeza, A.-C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, M. Couty, and J. Oberdisse. Multiscale filler structure in simplified industrial nanocomposite silice/sbr systems studied by saxs and tem. *Macromolecules*, 46 :317–329, 2012.
- [123] J.K. Percus and G.J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, 110 :1, 1958.
- [124] M.K. Crawford, R.J. Smalley, G. Cohen, B. Hogan, B. Wood, S.K. Kumar, Y.B. Melnichenko, L. He, W. Guise, and B. Hammouda. Chain conformation in polymer nanocomposites with uniformly dispersed nanoparticles. *Physical Review Letters*, 110 :196001, 2013.
- [125] A. El Harrack. *Nanoparticules Hybrides Silice/Polymère : Synthèses, Analyses DNPA.Applications au Renforcement Mécanique des Polymères*. PhD thesis, Ecole Doctorale Paris XI, 2005.
- [126] S.F. Edwards. The theory of polymer solutions at intermediate concentration. *Proceedings of the Physical Society*, 88 :265, 1966.
- [127] P.-G. De Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [128] M.L. Williams, R.F. Landel, and J.D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of American Chemical Society*, 77 :3701, 1955.
- [129] John D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers, 3rd edition*. Wiley, 1980.
- [130] R. Krishnamoorit and E.P. Giannelis. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 30 :4097–4102, 1997.
- [131] K. Nusser, G.J. Schneider, and D. Richter. Rheology and anomalous flow properties of poly(ethylene-alt-propylene)-silica nanocomposites. *Macromolecules*, 46 :6263–6272, 2013.
- [132] M. Klüppel and J. Fritzsche. Structural dynamics and interfacial properties of filler-reinforced elastomers. *J Phys Condens Matter*, 23 :035104, 2011.
- [133] Y. Song and Q. Zheng. Application of two-phase model to linear viscoelasticity of reinforced rubbers. *Polymer*, 52 :593–596, 2011.
- [134] W. Kuhn and F. Grun. Statistical behavior of the single chain molecule and its relation to the statistical behavior of assemblies consisting of many chains molecules. *Journal of Polymer Science*, 1 :183–189, 1946.

- [135] H.M. James and E. Guth. Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11 :455–481, 1943.
- [136] A.S. Sarvestani and C.R. Picu. Network model for the viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Polymer*, 45 :7779–7790, 2004.
- [137] A.S. Sarvestani. Modeling the solid-like behavior of entangled polymer nanocomposites at low frequency regimes. *European Polymer Journal*, 44 :263–269, 2008.
- [138] G.J. Schneider, K. Nusser, L. Willner, P. Falus, and D. Richter. Dynamics of entangled chains in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 44 :5857–5860, 2011.
- [139] P.-G. De Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *Journal of Chemical Physics*, 55 :572–579, 1971.
- [140] K. Nusser, G.J. Schneider, and D. Richter. Microscopic origin of the terminal relaxation time in polymer nanocomposites : an experimental precedent. *Soft matter*, 7 :7988–7991, 2011.
- [141] www.llb-cea.com.